

**ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS**

---

**ACTA PHYSICA ET CHEMICA**

**NOVA SERIES**

**TOMUS XIII**

**FASCICULI 3-4**

1966 JAN 10



**SZEGED, HUNGARIA**  
**1967**

---



50280

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

---

# ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS XIII

FASCICULI 3-4



SZEGED, HUNGARIA

1967

---

Adiuvantibus

D. GÁL, J. I. HORVÁTH, K. KOVÁCS, F. MÁRTA, GY. SIPOS,  
Z. G. SZABÓ et F. SZÁNTÓ

redigit

ÁGOSTON BUDÓ

Edit

Facultas Scientiarum Naturalium Universitatis Szegediensis de.

Attila József nominatae

Editionem curant

J. GYULAI, M. HALMOS et I. GALIBA

Nota

Acta Phys. et Chem. Szeged

---

Szerkeszti

BUDÓ ÁGOSTON

A szerkesztőbizottság tagjai:

GÁL D., HORVÁTH J. I., KOVÁCS K., MÁRTA F., SIPOS GY.,  
SZABÓ Z. G. és SZÁNTÓ F.

Kiadja

a József Attila Tudományegyetem Természettudományi Kara  
(Szeged, Aradi Vértanúk tere 1.)

Szerkesztőbizottsági titkárok:

GYULAI J., HALMOS M. és GALIBA I.

Kiadványunk rövidítése:

Acta Phys. et Chem. Szeged

# IMPROVED FLYING SPOT METHOD FOR DETERMINATION OF SURFACE RECOMBINATION VELOCITY IN SEMICONDUCTORS\*

By J. GYULAI, L. MICHAÏLOVITS and EVE RAUSCHER

Research Group for Luminescence and Semiconductors of the Hungarian Academy  
of Sciences, Szeged

(Received May 15, 1967)

Based on the exact solution of the small-signal continuity equation, a nomogram is presented for the determination of surface recombination velocity in semiconductors when carriers are produced by a moving steady line source (Flying Spot Method). Through some examples the use of the nomogram is illustrated.

Earlier attempts [1, 2] to adapt the Flying Spot Method (FSM)<sup>1</sup> for measuring surface recombination velocity (SRV)  $s$  made use of formulae derived by series expansions of the corresponding solution of the continuity equation. To avoid limitations involved, an exact solution is presented, furthermore, based on this solution, a nomogram enabling a simpler though more exact determination of SRV has been constructed.

Let an infinite line-source at  $X_s = x_s/L$ ,  $Z_s = z_s/L$  (i. e. parallel to the  $Y = y/L$  axis),  $L = (D_0\tau)^{1/2}$ , move in the direction  $X = x/L$  along the surface of a semiconducting half-space ( $Z = z/L \geq 0$ ) with the uniform velocity  $c$ . As known [4], the solution of the dimensionless small signal differential equation of added carriers for an instantaneous line source, otherwise corresponding to the above geometry, including SRV, can be given as follows (in form of the Green's function of the problem)

$$G(X, Z; X_s, Z_s) = (4\pi U)^{-1} \exp[-U - (X - X_s)^2/4U] \{ \exp[-(Z - Z_s)^2/4U] + \\ + \exp[-(Z + Z_s)^2/4U] - 2S \int_0^\infty \exp[-S\zeta - (Z + Z_s + \zeta)^2/4U] d\zeta \}, \quad (1)$$

where  $U = t/\tau$ , the reduced time and  $S = s(\tau/D_0)^{1/2} \equiv s\beta$ . For surface generation ( $Z_s = 0$ ) and having a detector in  $X = Z = 0$ , the solution for the case of a steady, moving line source can be calculated on the base of (1), as the source of this kind can be considered as an infinite sequence of instantaneous sources, at different places in different moments. Thus all the carriers resulting from these elementary generations, which reach the detector during time  $U$ , exert a superposed effect, and the individual delays because of the moving source can be taken into account by

\* This work was partly supported by the factory TUNGSRAM, Budapest.

<sup>1</sup> FSM for the determination of ambipolar diffusivity  $D_0$  and bulk lifetime  $\tau$  was elaborated by ADAM [3].

a suitable retardation of  $G$ , i. e.

$$G^*(0,0;U) = \int_{-\infty}^{c\beta U} G(0,0;U-X_s/c\beta;X_s,0)dX_s = \int_0^{\infty} G(0,0;\xi;(U-\xi)c\beta,0)d\xi, \quad (2)$$

where  $c\beta$  is the dimensionless velocity of the source. To avoid scale factors, it was preferable to calculate the slope of the  $\log G^*(0,0;U)$  versus  $U$  curve (e. g. behind the source):

$$L_3(U) \equiv |d(\log G^*(0,0;U))/dU| = (c^2\beta^2/2)[1 - UI_2(U)/I_1(U)],$$

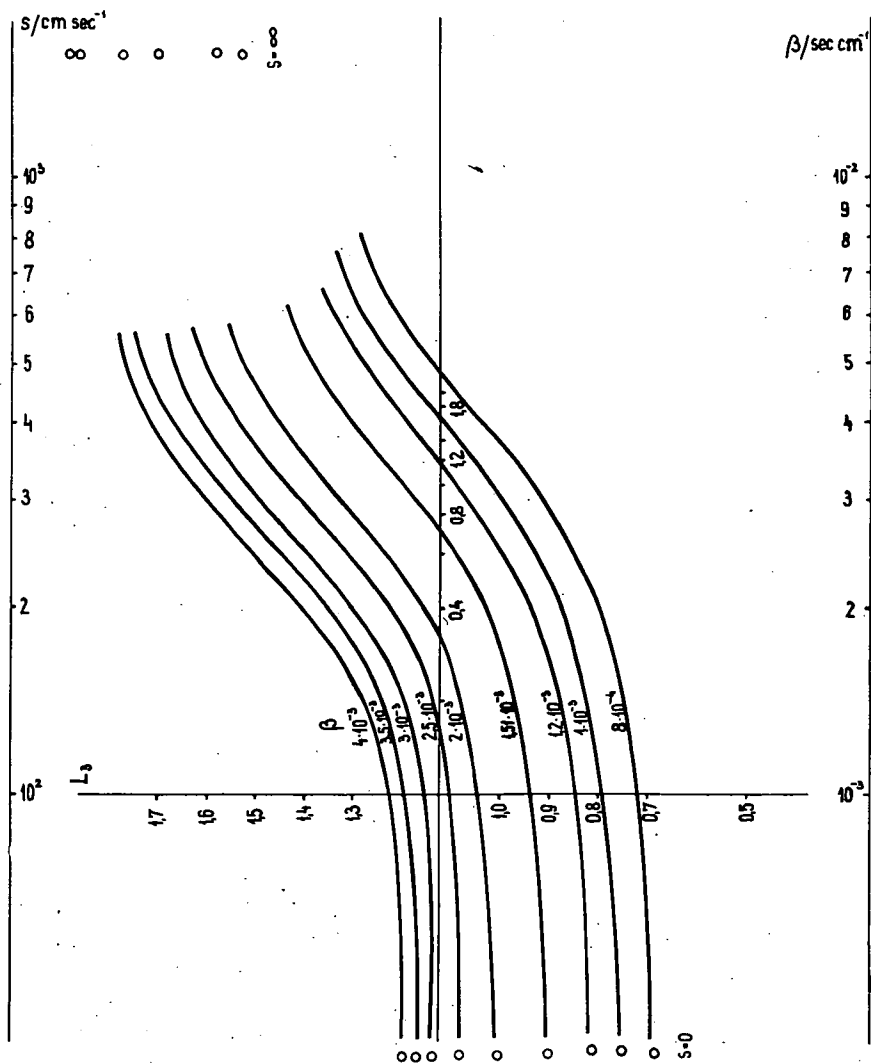


Fig. 1

where

$$I_i(U) = \int_0^{\infty} \xi^{-i} \exp [-(1+c^2\beta^2/4)\xi - c^2\beta^2 U^2/4\xi] \times \\ \times \{1 - \pi^{1/2} S \xi^{1/2} \exp(S^2 \xi) [1 - \Phi(S \xi^{1/2})]\} d\xi, \quad (i=1, 2),$$

$\Phi(x)$  being the error function. ( $I_i(U)$  can be exactly calculated for  $S=0$  or  $S=\infty$ .)

The calculation of the integrals, for the case of  $U=1,5$  and  $c=600 \text{ cm sec}^{-1}$  and for several values of  $\beta$  and  $S$  enabled us to construct a nomogram (Fig. 1.)

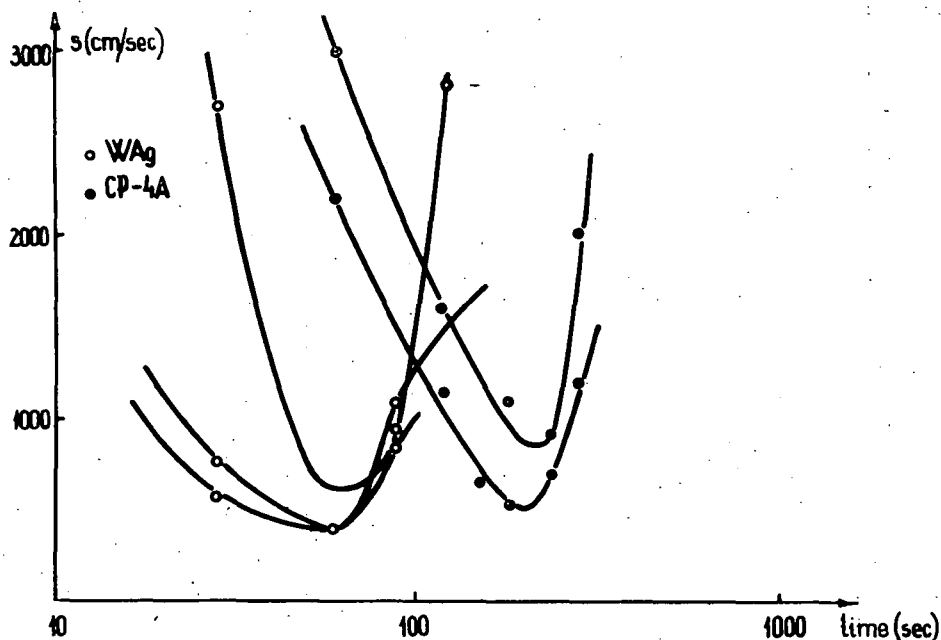


Fig. 2

rendering possible the determination of SRV provided  $\beta$  is known. For this purpose, first the slope  $L_3(1, 5)$  of logarithmic plot of photoresponse *versus*  $U$  curves is to be measured (using the values of  $\tau$  and  $D_0$  previously determined *e. g.* with the original method of ADAM, using the same experimental curve). In the nomogram this value of  $L_3(1, 5)$  is to be found on the appropriate curve corresponding to  $\beta$ , and is to be projected onto the medial axis ( $P_1$ ). The actual value of  $\beta$  on the  $\beta$ -axis gives  $P_2$ . Then the intersection of a straight line through  $P_1$  and  $P_2$  with the  $s$ -axis gives directly the SRV in units of  $\text{cm sec}^{-1}$ .

As examples of application, we present two experimental curves for n-Ge (high ohmic), measured with the above method for determining an optimum of etch time in CP 4A and WAg, and the effect on SRV of successive treatments in different etchants (Figs. 2 and 3). In these cases the etch process was interrupted

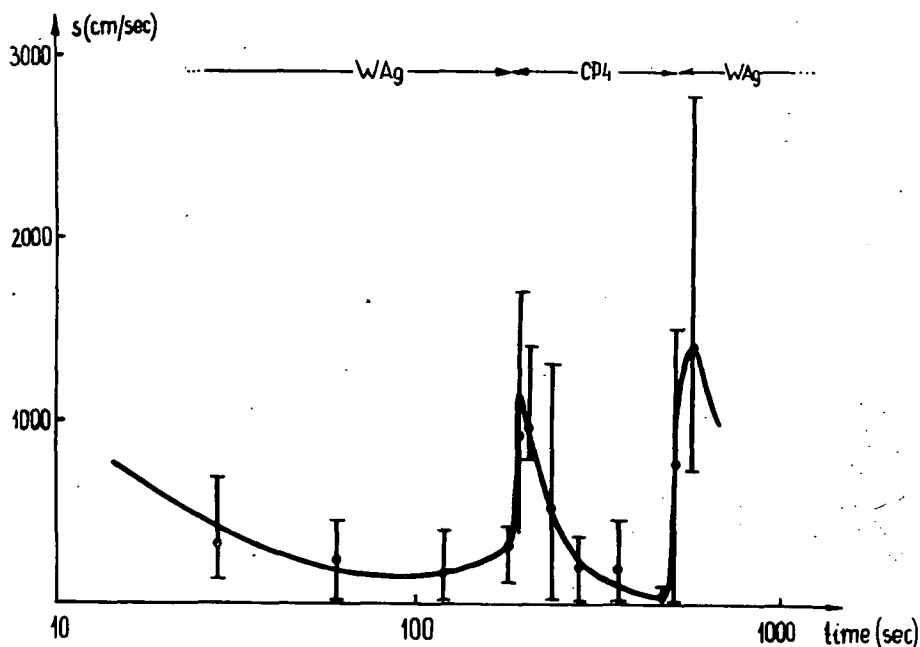


Fig. 3

from time to time and measurements were performed having the surface rinsed and dried. It is interesting to mention that the treatment with a second etchant produces first a rise in CRV, which is probably connected with a surface nearer to intrinsic.

\* \* \*

The authors are indebted to Prof. A. BUDÓ, the director of the Research Group for his steady interest during the course of the work.

#### References

- [1] O. B. Сорокин, ЖТФ, **26**, 2473 (1956).
- [2] J. Gyulai, Acta Phys. Hung., **12**, 167 (1960).
- [3] G. Adam, Z. Naturforsch., **9a**, 617 (1954).
- [4] W. van Roosbroeck, J. Appl. Phys., **26**, 380 (1955).

#### СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДА ДВИЖУЩЕГО СВЕТОВОГО ПУЧКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ СКОРОСТИ ПОВЕРХНОСТНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Й. Гюлаи, Л. Михайлович и Е. Раушер

Номограмм был конструирован на основе точного решения уравнения непрерывности в случае возбуждения движущим световым пучком. Применение номограмма показано в нескольких примерах для образцов германии.



# NEUE VERBINDUNGEN VON TYP DES REINECKE-SALZES MIT KOBALT (III) AMMIN-BASEN

Von CS. VÁRHELYI, I. SOÓS und G. BODA

Lehrstuhl für Anorganische u. Analytische Chemie der Babes-Bolyai Universität,  
Cluj, Rumänien

Zentrallaboratorium des Chemischen Kombinars, Borsod

(Eingegangen am 15 Mai, 1967)

Es wurde eine Reihe neuer Verbindungen vom Typ des Reinecke-Salzes mit verschiedenen zu der Hexammin-, Monoacido-pentammin- und Diacido-tetrammin-Serie gehörenden komplexen Co(III)-Kationen dargestellt. Die Darstellung erfolgt am einfachsten durch Austauschreaktion des entsprechenden, gut wasserlöslichen, komplexen Co(III)-Salzes mit Reinecke-Salz, in wässriger Lösung.

Es entstehen charakteristisch gefärbte, im allgemeinen schlecht wasserlösliche, schön kristallisierende Verbindungen von wohl definierter Zusammensetzung und ziemlich grosser chemischer Stabilität. Durch Wasser und verdünnte Mineralsäuren nur in sehr geringem Masse zersetzt, sind sie gegen starke Basen und konzentrierte oxydierende Säuren viel empfindlicher. Die thermische Zersetzung erfolgt, von der Natur des Kations abhängig, bei 180—240 °C.

Die Untersuchung der dargestellten und in der Fachliteratur hier das erstmalig beschriebenen Komplex-Verbindungen erscheint einerseits von präparativ chemischem Standpunkt (Isolierung aus Lösungen, bzw. Identifizierung von komplexen Kobalt(III) Kationen, die mit anderen Anionen gut lösliche, u. U. wenig beständige Salze bilden), andererseits aber auch theoretisch (z. B. Untersuchung des Zusammenhanges zwischen Ionenradius und Löslichkeit) von Bedeutung.

Die Reinecke-Säure  $H[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$  bildet mit den ein- und zweiwertigen Ionen der meisten Schwermetalle (z.B. Ag(I), Hg(II), Pb(II), Cd(II), Tl(I), usw.) in Wasser schwer lösliche Salze. Die Lösbarkeit dieser Produkte in verschiedenen Lösungsmitteln wurde, mit Rücksicht auf ihre Bedeutung für die analytische Chemie, von mehreren Forschern [1, 2, 3] untersucht.

Über ihre Verwendbarkeit in der Analyse sind bereits in den Arbeiten von A. REINECKE [4] und O. T. CHRISTENSEN [5] Hinweise zu finden. Die systematische analytische Verwendung des Reinecke-Salzes  $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ .  $H_2O$  knüpft sich an die Namen von C. MAHR [6, 7], J. V. DUBSKY [8, 9], hauptsächlich aber von I. L. BAGBANLI [10].

Außer den einfachen Metallsalzen können die Ammin-Komplexe vom Typ  $[Me(NH_3)_n][Cr(NH_3)_2(NCS)_4]_z \cdot xH_2O$  ( $Me = Ag(I), Cd(II), Zn(II), Cu(II), Co(II), Pd(II); n = 2 \text{ oder } 4$ ) infolge ihrer wohldefinierten Zusammensetzung und geringer Lösbarkeit, des grossen Molekulargewichtes und der Stabilität zur analytischen Bestimmung einzelner Übergangsmetalle ebenfalls vorteilhaft verwendet werden. GH. SPACU und GH. GRECU [11, 12] stellten Reineckate\* vom Typ  $[Me(en)_n] \cdot [Cr(NH_3)_2(NCS)_4]_2$  ( $Me(II) = Cu, Zn, Cd, Ni; n = 2$ ) dar, die sich aus den Lösungen der betreffenden Metall-Ionen in Gegenwart von Äthylendiamin niederschlagen.

\* Reineckate = Salze der Reinecke-Säure.

Infolge ihrer geringen Lösbarkeit und der Einfachheit der Bildungsweise sind sie zur gravimetrischen oder volumetrischen Bestimmung von Metallen gleichfalls verwendbar.

Derselben Klasse der Verbindungen können auch die Kobalt(III)- und Chrom(III)amin-Reineckate zugerechnet werden. Einige Verbindungen dieser Gruppe wurden schon von O. T. CHRISTENSEN [5] und später von GH. SPACU und GH. GRECU [11, 12] dargestellt. Die Kobalt(III)amin-Reineckate sind Verbindungen von charakteristischer Farbe und wohl definierter Zusammensetzung, im allgemeinen nur in sehr geringem Masse wasserlöslich. In analytischer Hinsicht sind sie nicht von Bedeutung, da die betreffenden Komplex-Kationen nur unter besonderen Bedingungen, gewöhnlich in mehreren Schritten gebildet werden. Vom Standpunkt der präparativen Chemie ist ihnen dagegen eine gewisse Bedeutung zuzuschreiben, da durch diese Verbindungen auch solche Komplex-Kationen aus Lösungen isoliert werden können, die sonst (mit anderen Anionen) leicht lösliche Produkte bilden.

Nach thermochemischen Untersuchungen von K. B. JAZIMIRSKI [13] variieren die thermochemischen Ionenradien der Hexammin-, Mono-acido-pentamin- und Diacido-tetrammin-Co(III) Komplex-Kationen um 2,3—2,8 Å, und der wahrscheinliche Ionenradius des  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^- \equiv \text{R}^-$ -Anions beträgt etwa 2,5—2,8 Å. So ist dieses Ion zur Darstellung von schwer löslichen komplexen Kobalt-Amminsalzen der Typen AX und AX<sub>2</sub> sowie AX<sub>3</sub> sehr geeignet, da die Verhältniszahlen der Ionenradien  $r_{\text{Kation}}/r_{\text{Anion}}$  hinsichtlich der geringen Lösbarkeit optimal sind.

Die Lösbarkeit der Komplexsalze wird naturgemäss nebst dem Verhältnis der Ionenradien durch auch die hydrophilen oder hydrophoben Eigenschaften der Liganden beeinflusst.

In einer früheren Arbeit [14] berichteten wir über die Synthese sowie die thermogravimetrische Analyse von Reineckaten verschiedener Kationen des Diacido-tetrammin-Co(III) Typs.

Als Fortsetzung dieser Untersuchungen führten wir eine ganze Reihe Austauschreaktionen mit dünnen wässrigen Lösungen von Hexammin-Monoacido-pentammin- und Diacido-tetrammin-Co(III)-Salzen und Reinecke-Salz durch, wobei wir 33 neue Verbindungen erhielten. Bezüglich der chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen stellten wir fest, dass sie, in Abhängigkeit von der Natur des Kations, im allgemeinen eine sehr geringe Wasserlöslichkeit zeigen. (Einzelne Roseo- und Diroseo-Salze sind besser lösbar.) Sie lösen sich gut in Pyridin,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Pikolin, Aceton und Acetylaceton. In nichtpolaren Lösungsmitteln (Benzol, Kohlenstofftetrachlorid) sind sie unlöslich. Mit Wasser gekocht zerfallen sie, in Abhängigkeit von der Natur des Kations, in kürzerer oder längerer Zeit. Gegen dünne Mineralsäuren sind sie in kaltem Zustande widerstandsfähig. Durch Alkalilaugen oder konzentrierte oxydierende Säuren werden sie zersetzt. Ihre thermische Stabilität wird sowohl durch das  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$ -Anion als das Komplex-Kation beeinflusst. Ihre Zersetzungstemperatur variiert zwischen 180—240°C. Das Endprodukt der Pyrolyse bei einer Temperatur von etwa 900°C ist ein stöchiometrisches Gemisch von Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## Versuchsteil

## Hexamin-Kobalt(III)-Reineckate:

Die Hexamin-Co(III)-Reineckate waren bisher mit Ausnahme des  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \cdot [\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3$  in der Fachliteratur unbekannt. Nach unseren Beobachtungen entstehen sie leicht aus dünner wässriger Lösung des entsprechenden Komplex-Salzes auf Einwirkung von überschüssigem Reinecke-Salz.

1.  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{R}_3$  (Mol.-Gew. 1194,4)

5 mmol  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$  (1,80 g) werden in 250 ml Wasser gelöst und mit 1000 ml 0,5%iger Reinecke-Salzlösung behandelt. Es wird ein anfangs amorpher, rosa gefärbter Niederschlag ausgeschieden, welches während des Stehens kristallisiert. Es wird filtriert, mit wenig Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Ausb. 4,4 g (73%).

2.  $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{R}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (Mol.-Gew. 1224,4)

5 mmol  $\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  (1,4 g) werden mit überschüssigen, etwa 9–10 g frisch gefälltem, nassem Silberoxid und 25 ml destilliertem Wasser im Porzellanmörser gut verrieben; die entstandene kirschrote Lösung [15] wird mit 1–2 ml Eisessig angesäuert, abfiltriert und mit 600 ml 1%iger Reinecke-Salzlösung versetzt. Bald werden glänzend rote Plättchen ausgeschieden. Ausb. 1,3 g (21%).

3.  $[\text{Co}(\alpha, \alpha'\text{-Dipyridil})_3]\text{R}_3$  (Mol.-Gew. 1482,7)

5 mmol  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  (1,25 g) werden mit 2,25 g  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridil in 150 ml 0,5%iger essigsaurer Lösung 2–3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, dann abgekühlt und mit 500 ml 1%iger Reinecke-Salzlösung behandelt. Als bald fällt ein rosafarbener mikrokristalliner Niederschlag aus. Ausb. 5,6 g (75%).

4.  $[\text{Co}(\text{o-Phenantrolin})_3]\text{R}_3$  (Mol.-Gew. 1554,7)

1,25 g  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  werden mit 2,7 g o-Phenantrolin in 150 ml 0,5% iger essigsaurer Lösung 2–3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, dann nach Abkühlung mit 500 ml 1%iger Ammoniumreineckatlösung behandelt. Es fällt als bald ein gelblich-rosafarbener mikrokristalliner Niederschlag aus. Ausb. 6,0 g (78%).

5.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{R}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (Mol.-Gew. 1153,4)

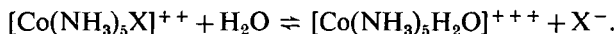
2,7 g  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$  (10 mmol) werden in 300 ml 2%igem Ammoniak gelöst, dann mit  $\text{HClO}_4$  angesäuert und 1000 ml 1%ige Ammoniumreineckatlösung dazugegeben. Ein rosafarbenes, plättchenförmig kristallines Produkt fällt aus. Ausb. 7,9 g (68%).

6.  $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)_2]\text{R}_3$  (Mol.-Gew. 1168,4)

1,4 g  $\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  werden in 100 ml Wasser gelöst, 15 ml konzent. Ammoniak und etwa 2 g Aktivkohle zugegeben, das Gemisch 2–3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, von der Kohle abfiltriert [16], dann mit 600 ml 1%iger Reinecke-Salzlösung versetzt. Es entsteht ein anfangs amorpher, nach einigem Stehen kristallisierender Niederschlag. Ausb. 4,5 g (88%).

*Monoacido-pentammin-kobalt(III)-Reineckate:*

In wässrigen Lösungen der meisten Monoacido-pentamminsalze  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{X}_2$  spielt sich eine beträchtliche Hydratation ab:



Deshalb werden die entsprechenden Reineckate während ihrer Synthese durch kleinere oder grössere Mengen von Roseosalzen verunreinigt. Demzufolge konnten wir auch die Chloro-, Bromo-, Jodo-, Nitrato-, Acetato-, Monochloracetato-, Dichloracetato-, Trichloracetato- sowie die Propionato-pentammin-kobalt(III)-Verbindungen nicht in roseosalzfreiem Zustande darstellen. In den Lösungen der Nitro-, Rhodanato- und Formiato-pentamminsalze ist die Hydrolyse viel geringeren Grades, so entstehen ihre Reineckate praktisch rein.

7.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{R}_2$  (Mol.-Gew. 826,9)

1,3 g  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$  werden in 200 ml Wasser gelöst und mit 600 ml 1%iger Reinecke-Salzlösung behandelt. Es entstehen rosafarbene plättchenförmige Kristalle. Ausb. 2,45 g (59%).

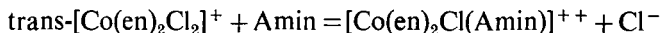
8.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]\text{R}_2$  (Mol.-Gew. 839,0)

5 mmol (1,34 g)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$  und 15 g KSCN werden in 150 ml wässriger Lösung am Wasserbade 2—3 Stunden erwärmt, dann abgekühlt, filtriert und mit 500 ml 1%iger Reinecke-Salzlösung behandelt. Es werden rote, lamellare Kristalle ausgeschieden. Ausb. 2,3 g (54%).

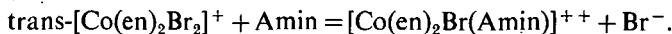
9.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{HCOO}]\text{R}_2$  (Mol.-Gew. 825,9)

1,55 mg (5 mmol)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{HCOO}](\text{NO}_3)_2$  [17] werden in 100 ml Wasser gelöst, dann 400 ml 1%ige Ammonium-Reineckatlösung dazugegeben. Rosafarbene Plättchen. Ausb. 1,8 g (43%).

Eine Reihe von Monoacido-pentammin-kobalt(III)-komplekkationen kann durch Wechselwirkung von  $\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  bzw.  $\text{trans-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}_2]\text{Br}$  und Ammoniak ebenso (wie) gewisser organischer, aromatischer oder heterozyklischer Amine gewonnen werden [18—24]:



beziehungsweise



Die genannten Kationen enthaltende Verbindungen können in zwei geometrisch isomeren Modifikationen (cis- und trans-) entstehen. Es gelang aber nicht, von 2—3 Ausnahmen abgesehen, diese Modifikationen zu isolieren, bzw. mit der Methode der optischen Aktivierung (durch ihre mit d-Weinsäure, d-Brom-Kampfer-sulfonsäure, d-Antimonil-tartarat gebildeten diastereomeren Salzpaaire) zu identifizieren, eben infolge ihrer hochgradigen Lösbarkeit. Im Gegensatz zu ihren Halogeniden, Nitraten, Sulfaten sind die Reineckate dieser Kationen in Wasser meistens schwer löslich und können deshalb aus verdünnten wässrigen Lösungen leicht abgeschieden werden.

10.  $[Co(en)_2Cl(NH_3)]R_2$  (Mol.-Gew. 868,4)

5 mmol  $cis-[Co(en)_2Cl(NH_3)]Cl_2$  [18] werden in 100 ml Wasser gelöst und mit 400 ml 1%iger  $NH_4R \cdot H_2O$  behandelt. Rote, aus dünnen Plättchen bestehende Kristalle werden ausgeschieden. Ausb. 3,4 g (78%).

11.  $cis-[Co(en)_2Br(NH_3)]R_2$  (Mol.-Gew. 912,9)

Auf ähnliche Weise aus 5 mol  $cis-[Co(en)_2Br(NH_3)]Br_2$  [19] zu erhalten. Rötlich-braune Plättchen. Ausb. 3,9 g (76%).

12.  $cis-[Co(en)_2(H_2O)OH]R_2$  (Mol.-Gew. 850,9)

5 mmol (1,45 g)  $trans-[Co(en)_2Cl_2]Cl$  werden mit überschüssigem (etwa 8–10 g) nassem Silberoxid und 25 ml Wasser im Porzellanmörser gut verrieben, abfiltriert und die rote Lösung mit 500 ml 1%iger Reinecke-Salzlösung behandelt. Es scheidet sich ein lilaroter mikrokristalliner, schwer filtrierbarer Niederschlag aus. Ausb. 2,2 g (48%).

13.  $[Co(en)_2ClPy]R_2$  (Mol.-Gew. 930,5)

1,0 g  $[Co(en)_2ClPy]Cl_2$  [20] werden in 125 ml Wasser gelöst und mit 350 ml 1%iger Ammonium-Reineckatlösung behandelt. Roter, aus kleinen Prismen bestehender Niederschlag. Ausb. 1,3 g (31%).

14.  $[Co(en)_2BrPy]R_2$  (Mol.-Gew. 975)

Es wird aus 5 mmol  $[Co(en)_2BrPy]Br_2$  (in 50 ml wässriger Lösung) und 300 ml 1%iger  $NH_4R \cdot H_2O$ -Lösung gewonnen. Unter dem Mikroskop kurze, dünne blassgelbe Prismen. Ausb. 0,6 g (12,5%).

15.  $[Co(en)_2Cl(\beta\text{-Pikolin})]R_2$  (Mol.-Gew. 944,5)

1,0 g  $[Co(en)_2Cl(\beta\text{-Pikolin})]Cl_2$  (2,5 mmol) werden in 350 ml Wasser gelöst und mit 300 ml 1%iger Reinecke-Salzlösung versetzt. Sternförmig zusammengesetzte gelbbraune, kurze, dünne Prismen. Ausb. 1,0 g (40%).

16.  $[Co(en)_2Cl(\gamma\text{-Pikolin})]R_2$  (Mol.-Gew. 944,5)

Es wird ebenso dargestellt, wie das isomere  $\beta$ -pikolin-Produkt. Lange, dünne, unregelmässige rote Prismen. Ausb. 1,4 g (56%).

17.  $[Co(en)_2Br(\gamma\text{-Pikolin})]R_2 \cdot 6H_2O$  (Mol.-Gew. 1097,1)

1,0 g  $[Co(en)_2Br(\gamma\text{-Pikolin})]Br_2$  (2 mmol) werden in 100 ml Wasser aufgelöst und mit 500 ml 1%iger Reinecke-Salzlösung behandelt. Rotbraune kurze Prismen. Ausb. 1,0 g (50%).

18.  $[Co(en)_2Cl(\text{Benzyl-amin})]R_2 \cdot 6H_2O$  (Mol.-Gew. 1066,7)

0,85 g  $[Co(en)_2Cl(\text{Benzyl-amin})]Cl_2$  [21] werden in 100 ml Wasser gelöst und mit 500 ml 1%iger  $NH_4R \cdot H_2O$ -Lösung behandelt. Es bildet sich ein aus violett-roten Prismen bestehendes kristallines Produkt. Ausb. 1,5 g (62%).

19.  $[Co(en)_2Br(Benzyl-amin)]R_2$  (Mol.-Gew. 1003,0)

1,0 g  $[Co(en)_2Br(Benzyl-amin)]Br_2$  (2 mmol) werden in 50 ml Wasser gelöst und 300 ml 1%ige Reinecke-Salzlösung dazugegeben. Unregelmässige, lanzenförmige rotbraune Kristalle. Ausb. 1,0 g (50%).

20.  $[Co(en)_2Cl(Anilin)]R_2$  (Mol.-Gew. 944,5)

5 mmol (2,0 g)  $[Co(en)_2Cl(Anilin)]Cl_2$  [22] werden in 100 ml Wasser gelöst und mit 300 ml 1%iger Ammonium-Reineckat-Lösung versetzt. Es bildet sich ein braunrotes, kristallines Produkt. Ausb. 1,1 g (23%).

21.  $[Co(en)_2Cl(m-Toluidin)]R_2$  (Mol.-Gew. 958,6)

5 mmol (2,1 g)  $[Co(en)_2Cl(m-Toluidin)]Cl_2$  [22] werden in 100 ml Wasser gelöst und 500 ml 1%iger Reinecke-Salzlösung zugegeben. Aus ziegelroten Prismen bestehende Kristalle. Ausb. 2,4 g (50%).

22.  $[Co(en)_2Cl(p-Toluidin)]R_2$  (Mol.-Gew. 958,6)

In ähnlicher Weise dargestellt, wie das isomere m-Toluidin-Derivat. Dunkelbraune, prismenförmige Kristalle. Ausb. 2,6 g. (53%).

23.  $[Co(en)_2Cl(m-Xylidin)]R_2$  (Mol.-Gew. 972,6)

Aus 5 mmol  $[Co(en)_2Cl(m-Xylidin)]Cl_2$  in 100 ml wässriger Lösung mit 500 ml 1%iger  $NH_4R \cdot H_2O$ -Lösung dargestellt. Ausb. 1,1 g (22%).

24.  $[Co(en)_2Cl(o-Äthyl-anilin)]R_2$  (Mol.-Gew. 972,6)

In analoger Weise aus 5 mmol  $[Co(en)_2Cl(o-Äthyl-anilin)]Cl_2$  in 100 ml wässriger Lösung und 500 ml 1%iger Reinecke-Salzlösung dargestellt. Violettrotes, mikrokristallines Produkt. Ausb. 1,2 g (24%).

25.  $[Co(en)_2Cl(p-Äthyl-anilin)]R_2$  (Mol.-Gew. 972,6)

Analoge Synthese. Braunrote Prismen. Ausb. 1,4 g (28%).

26.  $[Co(en)_2Br(p-Äthyl-anilin)]R_2$  (Mol.-Gew. 1017,1)

5 mmol  $[Co(en)_2Br(p-Äthyl-anilin)]Br_2$  werden aus trans- $[Co(en)_2Br_2]Br$  und p-Äthyl-anilin hergestellt [23]. Die etwa 100 ml braune Lösung wird mit 500 ml 1%iger Ammonium-Reineckat-Lösung versetzt. Es entsteht ein braunrotes, mikrokristallines Produkt. Ausb. 1,0 g (19,6%).

27.  $[Co(en)_2Cl(o-Anisidin)]R_2$  (Mol.-Gew. 974,6)

0,95 g (2 mmol)  $[Co(en)_2Cl(o-Anisidin)]Cl_2$  [23] werden in 100 ml Wasser gelöst und mit 500 ml 1%-iger Reinecke-Salzlösung behandelt. Es wird eine dunkelbraunes, aus dünnen Prismen bestehendes kristallines Produkt ausgeschieden. Ausb. 1,6 g (78%).

28.  $[Co(en)_2Br(o-Anisidin)]R_2$  (Mol.-Gew. 1019,0)

Durch Wechselwirkung von 5 mmol trans- $[Co(en)_2Br_2]Br$  und 5 mmol o-Anisidin wird  $[Co(en)_2Br(o-Anisidin)]Br_2$  hergestellt und das letztere in etwa

100 ml Wasser gelöst. Die rotbraune Lösung wird mit 500 ml 1%iger Ammonium-Reineckat-Lösung versetzt. Es entsteht ein rotbraunes mikrokristallines Produkt. Ausb. 2,0 g (40%).

### *Diacido-tetrammin-kobalt(III)-Reineckate*

Durch Wechselwirkung von Komplex-Kationen vom Diacido-tetrammin-kobalt(III)-Typ und des  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$  Komplex-anions entstehen meistens schwer wasserlösliche Komplex-Salze. So ist die Löslichkeit von Verbindungen des  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}_2]\text{R}$  sowie des  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Amin})_2]\text{R}$ -Typs sehr gering (DH = Dimethylglyoxim-Rest). Die  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Ac}]\text{R}$ -Verbindungen sind besser löslich (Ac = Rest einer zweibasigen organischen Säure: Malonsäure, Weinsäure, Phthalsäure, Bernsteinsäure, usw.). Die folgenden neuen Reineckate sind in Wasser ebenfalls in sehr geringem Masse löslich.

#### 29. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-Chlor-anilin})_2]\text{R}$ (Mol.-Gew. 862,7)

5 mmol (1,25 g)  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{-COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , 10 mmol Dimethyl-glyoxim (1,16 g) und 15 mmol o-Chlor-anilin werden in 100 ml 80%igen Alkohol gelöst. Durch die braune Lösung wird 3 Stunden lang Luft gesaugt, die Lösung filtriert und das entstandene  $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-Chlor-anilin})_2](\text{CH}_3\text{-COO})$  mit 500 ml 1% iger Reinecke-Salzlösung behandelt. Es werden agglomerierende, hexagonale gelbbraune Plättchen ausgeschieden. Ausb. 2,15 g (50%).

#### 30. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-Chlor-anilin})_2]\text{R}$ (Mol.-Gew. 862,7)

Analoge Synthese. Gelbbraunes mikrokristallines Produkt. Ausb. 2,0 g (48%).

#### 31. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{o-Brom-anilin})_2]\text{R}$ (Mol.-Gew. 951,6)

Mittels der unter 29. beschriebenen Synthese mit 15 mmol o-Brom-anilin dargestellt. Dunkelbraunes mikrokristallines Produkt. Ausb. 2,3 g (49%).

#### 32. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{m-Brom-anilin})_2]\text{R}$ (Mol.-Gew. 951,6)

Darstellung wie bei dem isomeren o-Brom-anilin-Derivat. Braunes mikrokristallines Produkt. Ausb. 2,5 g (52%).

#### 33. $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{p-Brom-Anilin})_2]\text{R}$ (Mol.-Gew. 951,6)

Analoge Synthese. Orangegelbes mikrokristallines Produkt. Ausb. 2,8 g (55%).

### *Chemische Analysen*

Der Schwefelgehalt der Proben wurde in Forme von  $\text{BaSO}_4$ , der Ammoniakgehalt mit Kjeldahls Methode, die Summe der Metalle in Oxidform:  $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$  (die Proben bei  $900^\circ\text{C}$  kalziniert) bestimmt. Bestimmung des Cr(III)-Gehalts nach Oxydation zu Cr(VI) jodometrisch. Die Resultate der Chemischen Analysen sind in Tabelle I. zusammengefasst.

Tabelle I

Nr.	auf Grund der Formel	Berechnet %				Gefunden %				Bemerkung
		Co+nCr	NH <sub>3</sub>	S		Co+nCr	NH <sub>3</sub>	S		
1	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_3][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3$	18,01	8,55	32,22		17,90	8,50	32,35		Ber. Cr % = 13,53 Gef. Cr % = 13,55
2	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	17,56	8,34	—		17,40	8,25	—		
3	$[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3$	14,50	6,89	25,96		14,40	6,95	26,03		
4	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_3][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3$	13,83	6,57	24,75		13,83	6,40	24,65		
5	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{H}_2\text{O}][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	18,64	16,24	33,36		18,70	16,30	33,29		
6	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2(\text{NH}_3)_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3$	18,40	11,66	32,93		18,30	11,50	32,85		
7	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3$	19,71	18,54	31,02		19,70	18,50	31,00		
8	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{NCS}][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3$	19,42	18,27	34,39		19,50	18,40	34,15		
9	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{HCOO}][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3$	19,73	18,55	31,06		19,72	18,45	31,26		
10	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{Cl}(\text{NH}_3)][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3$	18,76	9,81	29,54		18,80	9,86	29,65		
11	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{Br}(\text{NH}_3)][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3$	17,85	9,33	—		17,90	9,45	—		
12	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})\text{OH}][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3$	19,15	8,00	30,14		19,05	7,90	29,70		
13	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3$	17,51	7,32	27,56		17,55	—	27,10		
14	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{Br}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3$	16,72	—	26,31		16,80	—	26,72		
15	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3$	17,25	—	27,15		17,24	—	27,03		
16	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3$	17,25	—	27,15		17,40	—	27,60		
17	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{Br}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	14,85	—	23,38		14,86	—	23,50		
18	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	15,28	—	24,04		15,40	—	23,93		
19	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{Br}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3$	16,25	—	25,58		16,30	—	25,75		
20	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3$	17,25	—	27,15		17,00	—	26,95		
21	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3$	17,00	—	26,76		17,15	—	26,45		
22	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3$	17,00	—	26,76		17,22	—	26,52		
23	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3$	16,75	—	26,38		16,63	—	26,59		
24	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3$	16,75	—	26,38		16,50	—	26,42		
25	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3$	16,75	—	26,38		16,60	—	26,70		
26	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{Br}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3$	16,02	—	25,22		16,15	—	25,36		
27	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3$	16,72	—	26,32		16,80	—	26,59		
28	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{Br}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3$	16,00	—	25,17		16,11	—	25,13		
29	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO})][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3$	12,86	—	14,86		12,75	—	14,66		
30	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO})][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3$	12,86	—	14,86		12,81	—	14,64		
31	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NBr})][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3$	11,66	—	13,48		11,70	—	13,55		
32	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NBr}_2)][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3$	11,66	—	13,48		11,72	—	13,30		
33	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NBr}_2)][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]_3$	11,66	—	13,48		11,77	—	13,50		



# Литератур

- [1] Bagbanli, I. L.: D. A. N. Azerb. SSR. **12**, 459 (1956).
- [2] Podcassajnova, V. N.: Zs. Analit. Him. **13**, 193 (1958).
- [3] Liteanu, C., G. Boda: Studia Univ. Babes-Bolyai, Chemia. fasc. **2**, 139. 1962,
- [4] Reinecke, A.: Ann. der Chemie und Pharm. **126**, 113 (1863).
- [5] Christensem, O. T.: J. prakt. Chem. (2) **45**, 213, 356 (1892).
- [6] Mahr, C.: Mikrochim. Acta, **3**, 300 (1938).
- [7] Mahr, C.: Z. analyt. Chem. **104**, 241 (1936).
- [8] Dubsky, J. V., Okac, A., Okac, B.: Z. analyt. Chem. **98**, 184 (1934).
- [9] Dubsky, J. V., Wagenhoffer, E.: Chem. Obzor, **15**, 217 (1940).
- [10] Bagbanli, I. L.: Primenenie tetraodanodiammin-hromiata ammonia v analiticeskoj himii redkih i cvetnyh metallov. (Izd. A. N. Azerb. SSR Baku, 1961).
- [11] Spacu, Gh., Grecu, Gh.: Bul. Soc. St. Cluj, **6**, 238 (1931).
- [12] Spacu, Gh., Grecu, Gh.: Bul. Soc. St. Cluj, **7**, 13 (1932).
- [13] Jacimirskij, K. B.: Termohimija kompleksnyh soedinenii (Izd. A. N. SSSR Moskau—Lenin-grad, 1951) S. 110.
- [14] Várhelyi, Cs., Boda, G., Bradu, L.: An. Univ. Bucuresti, **14**, fasc. 1. 69 (1965).
- [15] Werner, A.: Ber. dtsh. Chem. Ges. **40**, 262 (1907).
- [16] Bailar, J., J. B. Work: J. amer. Chem. Soc. **67**, 176 (1945).
- [17] Duval, R.: Ann. Chim. France (10) **18**, 241 (1932).
- [18] Jorgensen, S. M.: J. prakt. Chem. (2), **41**, 440 (1890).
- [19] Werner, A.: Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 1887 (1911).
- [20] Vogel, M.: „Dissertation“, Zürich, 1905. S. 10.
- [21] Meisenheimer, H., Kiderlen, F.: Liebigs Ann. Chem. **438**, 217 (1924).
- [22] Ablov, A. V.: Bull. Soc. chim. France (5) **3**, 2270 (1936).
- [23] Ablov, A. V.: Bull. Soc. chim. France (5) **4**, 1783 (1937).
- [24] Ablov, A. V.: Bull. Soc. chim. France (7) **1**, 140 (1940).

## НОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТИПА СОЛИ-РЕЙНЕКЕ С ОСНОВАНИЯМИ КОБАЛТ(III)-АМИНА

Ч. Вархейи, И. Шош и Г. Бода

Приготовились различные новые соединения типа соли-Рейнеке различными комплексными катионами кобальта(III), принадлежащими к серии гексамина, моноацидо-пентамина и диацидо-тетрамина. Полученные соединения обладают характеристическим цветом; их состав хорошо дефинирован, растворяются плохо в воде и намного лучше в органических растворителях. В холодном виде разлагаются слабо водой и разбавленными минеральными кислотами и очень чувствительны к сильным щелочам и концентрированным окислительным кислотам. Их термический распад имеет место в зависимости от природы катиона при 180—240 °C.

Изучение приготовленных и описанных первыми нами комплексных соединений имеет значение для препаративной и теоретической химии.



# PREPARATION OF SYMMETRIC 1,4-DISUBSTITUTED BUT-2-IN-1,4-DIOLS

By P. AGÓCS and K. KOCZKA

Institute of Organic Chemistry, Attila József University Szeged

(Received November 30, 1966)

The ethynylation procedure of ZANYINA, SERGINA and KOTLJAREVSKIJ was successfully applied in the cases of diethyl ketone, benzophenone, cyclopentanone and cyclohexanone to yield the corresponding 1,4-disubstituted but-2-in-1,4-diols. It is supposed that the method may be generalized to and easily carried out with compounds of relative structure.

The simplest method for the preparation of symmetric 1,4-disubstituted but-2-in-1,4-diols involves the ethynylation of the corresponding oxo compound. There are several versions concerning the accomplishment of the reaction, but the process essentially consists of the addition of acetylene upon the oxo compound.

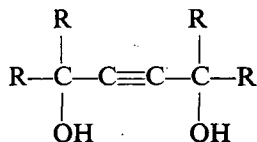
The ethynylation may be carried out easily with calcium carbide in the presence of potassium hydroxide [1—5].

JOSZICS [6] applied acetylene-bis-magnesium bromide, which has been successfully used in the preparation of several products [7—12], however, preparation and high sensitivity of the 'Jozsics complex' render the procedure troublesome.

VIEHE and FRANCHIMONT [13—14] reacted 1,2-dichloroethylene with methyl or butyl lithium to give lithium chloroacetylide, a powerful ethynylating agent, and they used it with success for the preparation of a number of ethynyl compounds.

In most cases, however, the desired product is made in various anhydrous solvents in the presence of basic catalysts [15—20]; with direct application of acetylene gas either under elevated [21—23] or at atmospheric [24—28] pressure, respectively.

ZANYINA, SERGINA and KOTLJAREVSKIJ [26] synthesized 1,1,4,4-tetramethylbut-2-in-1,4-diol (Ia) with atmospheric acetylene in anhydrous dichloromethane in the presence of powdered potassium hydroxide. The procedure appears to very simple and we found it reasonable to study the process. We were also successful in the preparation of a number of such derivatives (cf. Table I).



I

Table I

Ia: R = CH<sub>3</sub>

Ib: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Ic: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Id:  $\begin{array}{c} \text{R} \qquad \qquad \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \qquad \qquad \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$

Ie:  $\begin{array}{c} \text{R} \qquad \qquad \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \qquad \qquad \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$

The melting points and yields of the compounds prepared are given in Table II.

Table II

Mark	Starting ketone	Yield %	Product	M. p., °C
Ia	Acetone	59,0	1,1,4,4-tetramethylbut-2-in-1,4-diol	96
Ib	Diethyl ketone	52,7	1,1,4,4-tetraethylbut-2-in-1,4-diol	76—77
Ic	Benzophenone	50,0	1,1,4,4-tetraphenylbut-2-in-1,4-diol	194
Id	Cyclopentanone	41,0	1,2-bis-(1-hydroxycyclopentyl)-acetylene	108
Ie	Cyclohexanone	43,0	1,2-bis-(1-hydroxycyclohexyl)-acetylene	109

From these results the conclusion may be drawn that the method of ZANYINA, SERGINA and KOTLJRAEVSKIJ [26] is applicable not only in the case of 1,1,4,4-tetramethylbut-2-in-1,4-diol (Ia), but also in that of the compounds enlisted in Table I and furthermore the authors suppose that it may even be generalized for a number of relative derivatives.

\* \* \*

The authors wish to express their thanks to Prof. K. KOVÁCS for his kind interest in the above work and to Mr. I. SOHÁR and Miss M. ZARÁNDY undergraduates for their assistance.

### Experimental

All the compounds enlisted in Table I were prepared in the same way, and therefore a general description of the procedure is sufficient.

250 ml. dichloromethane and 100 g. powdered, dry potassium hydroxide were placed in a flask, provided with a mechanical stirrer, a reflux condenser, a dropping funnel, a gas inlet tube and a thermometer; the apparatus was protected from moisture by a  $\text{CaCl}_2$  tube at the top of the reflux condenser, filled with anhydrous  $\text{CaCl}_2$ . The mixture was slowly saturated with acetylene gas with stirring at room temperature and then 0.5 mole ketone was added dropwise within 1 minute. (The solid benzophenone was added as a solution in an equal volume of dichloromethane). Subsequently 0.25 mole acetylene gas was introduced at 40° over a period of 1 hour. The mixture was kept at room temperature overnight and 200 ml. water was added with cooling and stirring. The organic phase was separated, dried and concentrated in vacuo, and the residue crystallized, to give the corresponding symmetric 1,4-disubstituted but-2-in-1,4-diol.

### References

- [1] *Brunson, H. A., J. W. Kroeger*: J. Am. Chem. Soc. **62**, 41 (1940).
- [2] *Woods, G. F., L. H. Schwartzmann*: Org. Synth. **32**, 70 (1952).
- [3] *Tamate, E., S. Kinoshita*: Kogyo Kagaku Zasshi **60**, 729 (1957).
- [4] *Kazaryan, L. Z., S. G. Avetikyan*: Khim. Nauki **13**, No. 2—3, 129 (1960).
- [5] *Noji-S., Y. Ohara*: Kogyo Kagaku Zasshi **64**, 1947 (1961).
- [6] *Iocits, Z. I.*: J. Russ. Phys.-chem. Soc. **34**, 100, 242 (1902).

- [7] DuPont G.: Ann. Chim. **30**, 485 (1913).
- [8] Pikney, P. S., G. A. Nesty, R. H. Wiley, C. S. Marvel, J. Am. Chem. Soc. **58**, 972 (1936).
- [9] Pikney, P. S., C. S. Marvel: J. Am. Chem. Soc. **59**, 2669 (1937).
- [10] Zal'kind, Yu. S., I. M. Gverdsiteli: J. Gen. Chem. U.S.S.R. **9**, 855 (1939).
- [11] Jurjev, J. K.: Prakticheskiye raboty po organicheskaja Himii, Moscow, 1957.
- [12] Levinzon, A. L.: Mat.-Mekh. Khim. **24**, 109 (1957).
- [13] Viehe, H. G.: Chem. Ber. **92**, 1950 (1959).
- [14] Viehe, H. G., E. Franchimont: Chem. Ber. **92**, 3064 (1959).
- [15] Scheibler, H., A. Fischer: Chem. Ber. **55**, 2909 (1922).
- [16] Rupe, H., W. Messner, E. Kambli: Helv. Chim. Acta **11**, 449 (1928).
- [17] Froning, J. F., G. F. Hennion: J. Am. Chem. Soc. **62**, 654 (1940).
- [18] Godineau, J., P. Cadiot, A. Willemart: Compt. Rend. **246**, 2499 (1958).
- [19] Schachat, N., J. J. Bagnell, Jr.: J. Org. Chem. **27**, 1498 (1962).
- [20] Tedeschi, R. J., A. W. Casey, G. S. Clark, Jr., R. W. Huckel, L. M. Kindley, J. P. Russel: J. Org. Chem. **28**, 1740 (1963).
- [21] Carothers, W. H., D. D. Coffmann: J. Am. Chem. Soc. **54**, 4071 (1932).
- [22] Reppe, W.: Ann. Chem. **596**, 30 (1955).
- [23] Sennewald, K., A. Götz, H. Rohberg: U. S. P. 2, 279, 535 (1961).
- [24] Matsuzawa, K., K. Yoshida: Japan 5326 (1955).
- [25] Matsuzawa, K., K. Yoshida: Japan 761 (1957).
- [26] Zanyina, A. Sz., Sz. I. Sergina, I. L. Kotljarevskij: Zh. Pr. Khim. **36**, 203 (1963).
- [27] Genos, M., J. Zeltner: Ger. P. 882, 701 (1953).
- [28] Robert, N., W. Chodkiewicz, P. Cadiot: Compt. rend. **242**, 526 (1956).

## ПРОИЗВОДСТВО СИММЕТРИЧНЫХ 1,4-ЗАМЕЩЕННЫХ-БУТ-2-ИН-1,4-ДИОЛОВ

П. Агоч и К. Коцка

Успешно применился метод этилирования А. С. Занины, С. И. Шергины и И. Л. Котляревского (26) в случае диэтилкетона, бензофенона, цикло-пентанона, цикло-гексана и получены 1,4-замещенные-бут-2-ин-1,4-диола (I). Предполагается, что метод применим и легко осуществляется и в случае соединений родственного строения.



# PREPARATION OF 2-<sup>14</sup>CH<sub>3</sub>-3-METHYL-5,7-DIHYDROXY-CHROMONE

## An approach to the nature of its formation

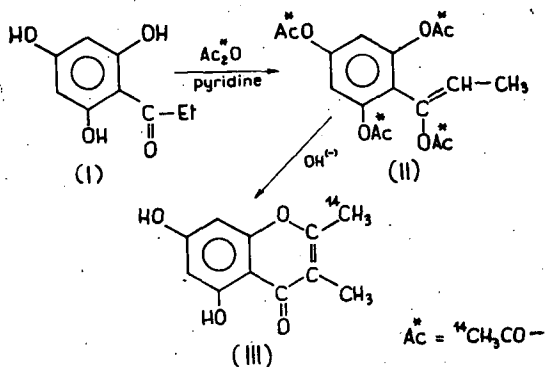
By T. SZÉLL and L. BALÁSPIRI

Department for Applied Chemistry, Attila József University, Szeged

(Received June 23, 1967)

2-<sup>14</sup>CH<sub>3</sub>-3-methyl-5,7-dihydroxy-chromone has been prepared by the base catalysed cyclization of 2, 4, 6-triacetoxy-propiophenone-enolacetate. The tetraacetate-structure of the latter has been confirmed. As to the mechanism of the ring closure a BAKER—VENKATARAMAN-like process seems to be probable though not completely proved yet.

One of us recently found a new way to synthesise 2,3-disubstituted chromones by the cyclization of acyloxy ketone enol esters [1]. The method has been now applied for the synthesis of the title compound:



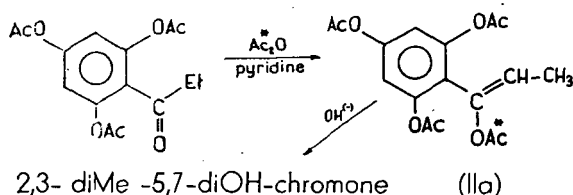
By means of the classical analytical procedure for acetyl determination including alkaline hydrolysis in compound II instead of four acetyls only three of them could be revealed. This may misindicate that in compound II only the phenolic hydroxyls have been acylated and it is therefore not an enolic-acetate. The reason for this experimental finding, however, is the fact that under the effect of alkali one of the acetyl groups is built in the  $\gamma$ -pyrone ring [1] so that just three of them are available for determination. The structure of the enolacetate (II) was checked by IR and NMR measurements [1], but the present experiments represent a further proof for the existence of the tetraacetate structure inasmuch as the radioactivity of compound III proved to be the quarter of that observed with compound II (Table I).

An attempt was made to approach the mechanism of the cyclization by deciding which of the two available acyl groups takes part in the ring formation. In case of the participation of the ortho-acyloxy group the mechanism would be very similar

Table I

No. of experiment	Radioactivity						
	II		IIa		III		
	imp/sec. mmol	%	imp/sec. mmol	found/expected	imp/sec. mmol	found/expected maximum	%
1	2820	100	—	—	730	1,035*	25,9
2	33180	100	—	—	8000	0,965*	24,1
3	—	—	1050	1,44	391	0,53**	—

to the BAKER—VENKATARAMAN reaction [2] while a cyclization involving the enolester would be a CLAISEN—HAASE transformation [3]. The preparation of a tetraacetate labelled with radiocarbon alone in the methyl of the enolic acetate was attempted as follows:



In fact instead of this process considerable acyl exchange occurred (especially if the heating was prolonged) so that the radioactivity of the compound obtained was 1.5—2 times as high as the expected value (Table I). The chromone obtained from the latter compound, however, had a lower radioactivity than the chromone (III) obtained from a tetraacetate labelled at all of its acyl groups (II). This experimental result can be interpreted in terms of a BAKER—VENKATARAMAN-like mechanism, however, on the basis of these data a simultaneous competitive CLAISEN—HAASE rearrangement to a smaller extent can not be excluded either. It is impossible to state to what extent the radioactivity of the endproduct derived from IIa is the consequence of acyl exchange and to what extent the result of a CLAISEN—HAASE reaction. The fact, however, that the radioactivity of the endproduct corresponds to the difference found between the measured and expected radioactivity of IIa strongly suggests that the main reason for the radioactivity of the chromon obtained from IIa is simply acyl exchange.

### Experimental

1a.  $\alpha$ -(2,4,6-triacetoxyphenyl)-propenyl-acetate (II). Phlorprópiophēnone (I) (1 mmole, 0,2 g), acetic anhydride (2 ml, 14  $\mu$ C) and pyridine (0,2 ml) were refluxed for 3,5 hours in an air bath. After cooling to room temperature water (5 ml) was

\* Expected is the quarter of the radioactivity of II.

\*\* Expected maximum is the same as obtained for compound III at the experiment No. 1.



added when an oily phase separated which solidified on keeping overnight in a refrigerator to give 0,2 g enolacetate (75% yield). After recrystallization from 75% ethanol it melted at 98—9°. The material proved to be the same as an authentic inactive sample.

1b. Transformation of  $\alpha$ -(2,4,6-triacetoxyphenyl)-propenylacetate (II) to 2-<sup>14</sup>CH<sub>3</sub>-3-methyl-5,7-dihydroxy-chromone (III). The enolacetate (II) (0,28 mmol, 0,1 g) was dissolved in ethanol (1 ml) and 2,5 N sodium hydroxide (5 ml) was added. The solution was kept on a waterbath for 5 minutes. After cooling the yellow solution was acidified with 5 N HCl to deposit a white crystalline product (III) (0,048 g, 82% yield) which after recrystallization from 75% ethanol and drying in vacuo melted at 216—18°. The compound did not give any m. p. depression on mixing with an authentic inactive sample.

2. Repetition of the experiment No. 1, however, applying an acetic anhydride having a specific radioactivity of 35 $\mu$ C ml<sup>-1</sup> gave essentially the same result.

a)  $\alpha$ -(2,4,6-triacetoxyphenyl)-propenyl-<sup>14</sup>CH<sub>3</sub>-acetate (IIa). 2,4,6-triacetoxy-propiophenone (0.6 mmol, 0,2 g) acetic anhydride (3,6 ml, 25,2 C) and freshly fused sodiumacetate (0,6 mmol, 0,25 g) were refluxed for 25 minutes in an air bath and after cooling it was diluted with water (10 ml). The separated oil solidified in a refrigerator to give II (0,225 g, 99% yield) which was then filtered and recrystallied from 75% ethanol. The compound melted at 98°.

b) Conversion of  $\alpha$ -(2,4,6-triacetoxyphenyl)-propenyl-<sup>14</sup>CH<sub>3</sub>-acetate (IIa) to 2,3-dimethyl-5,7-dihydroxy-chromone (III). This reaction was carried out under the same conditions as with experiment No. 1b.

Further data can be seen in the Table I. Measurements of the radioactivity were carried out in the experiments No. 1 and 3 with GM tube (VOLVO) connected to scaler and in the experiment No. 2 with PACKARD TRI-CARB liquid scintillation counter.

\* \* \*

Thanks are due to Professor L. Örtvös (Central Research Institute of Chemistry, Hung. Acad. Sci., Budapest) for his interest in this work, and to the Ministry of Education for the grant.

#### References

- [1] Széll, T.: J. Chem. Soc. **1967**, C, 2041.
- [2] Baker, W.: J. Chem. Soc. **1933**, 1381;  
Mahal, H. S., K. Venkataraman: J. Chem. Soc. **1934**, 1967.
- [3] Gogan, F., A. E. O. Briain, E. M. Philbin, N. S. O'Connor, R. F. Timoney, T. S. Wheeler: Tetrahedron, **3**, 140 (1958).

#### ПРИГОТОВЛЕНИЕ 2-<sup>14</sup>CH<sub>3</sub>-3-МЕТИЛ-ДИГИДРОКСИ-ХРОМОНА. ПРИБЛИЖЕНИЕ К ПРИПОДЕ ОБРАЗОВАНИЯ

Т. Селл и Л. Балашири

2-<sup>14</sup>CH<sub>3</sub>-3-метил-5,7-дигидрокси-хромон приготовился осново-катализованной циклизацией 2,4,6-три-ацетокси-пропиофенонлацетата. Тетраацетатная структура последнего утвердилась. В отношении смыкания цикла процесс подобен тому по Бейкеру и Венкатараману является вероятным но до сих пор еще не вполне доказан.



## UTILIZATION OF FURFUROL. IV<sup>1</sup>

### Production of Pyrrole from Furfural by means of a Contact Process in the Vapour Phase

By L. MÉSZÁROS, M. BARTÓK<sup>2</sup> and A. S. GILDE

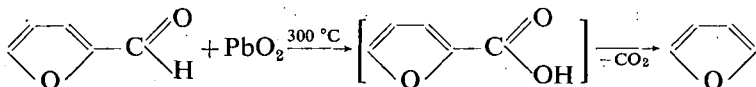
Institute of Applied Chemistry, Attila József University Szeged

(Received May 2, 1966)

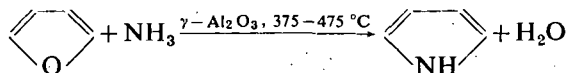
The one-step preparation of pyrrole from furfural is dealt with. The procedure consists of the combination of two vapour-phase heterogeneous processes separated in space. In the first step the reaction of furfural and lead oxides at about 300° gives rise to furan in about 40% yield, which is then subjected, without isolation, to ammonolysis on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst at 400–500°. Thus pyrrole could be produced in about 20% yield based on furan. The optimum parameters for the process have not been established. At the same time the procedure presented provides an example for the combination of vapour phase heterogeneous processes.

Y'UREV and coworkers [1] published the synthesis of pyrrole starting with furan in 1936. The authors [2] were successful in applying the procedure to a semi-plant scale in 1958. Since furan is accessible from furfural under the effect of lead oxides in the vapour phase [3], through in a stepwise manner only, but reliably, the question arises whether the two processes could be combined, *i. e.* pyrrole could be synthesized from furfural in one step. The advantage of such a procedure, in case of positive experimental results, are obvious. On the one hand, the combination of the single physical and chemical processes greatly facilitates the realization of promptness, simplicity and economicalness, as main points of view in the enlargement of the procedure. On the other, especially in the present case, the elimination of the isolation of furan is of great importance.

The principle of the procedure is that furfural is oxidized to 2-furoic acid on passing through a mixture of lead oxides at about 300°. The latter undergoes decarboxylation to furan under the conditions applied. The pyrophoric lead formed as by-product may be re-oxidized by introduction of air and used again:



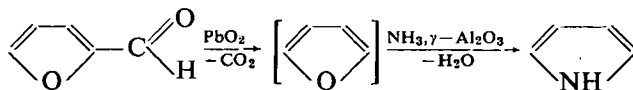
The end-gas containing mainly furan and carbon dioxide is passed through an alkaline medium to remove the latter, then mixed with a suitable amount of ammonia and finally passed through  $\gamma$ -aluminium oxide contact at 375–475°, when pyrrole is formed:



<sup>1</sup> Part III: Acta Phys. et Chem. Szeged. 4, 161 (1958).

<sup>2</sup> Institute of Organic Chemistry, Attila József University, Szeged, Hungary.

The combination of the two processes may be illustrated as follows:



The one-step pyrrole production has been studied under those values of the parameters, which were found optimum in the syntheses of furan [3] and pyrrole [2], respectively. The preparation of furan was accomplished in 3000 ml. reactor space at 280°, adding furfural in 100 ml/hour rate of feed. Thus 40% yield could be achieved. The conversion of furan vapours to pyrrole was studied in 100 ml. catalyst-space at 375° and 475° with ammonia-furan mole ratio 2:1. The pyrrole yields were about 20%.

Temperature C°	Furan l/hr.	Ammonia l/hr	Yield %
375	5	10	17.5
475	10	20	19.5

The optimum parameters of the process have not been established. There is also possibility for the re-circulation of unchanged furan and ammonia.

### Experimental

#### Starting materials:

- Furfural*: Commercially available technical grade product was used. It is worthy to note again that dilute aqueous solutions of furfural are also suitable.
- Lead oxides*: Commercially available technical grade lead oxides of different oxidation degree are utilizable.
- Ammonia*: The commercially available product, supplied in flasks was used.
- γ-Aluminium oxide*: Catalyst of type RB-13, prepared by the Research Institute of Organic Chemical Industry, Budapest, was applied. Other commercially available aluminium oxide catalysts were also used and no significant differences could be observed concerning the pyrrole yields. Each catalyst lost its activity relatively fast, but they could be regenerated by introduction of air [2].

#### Description of the apparatus and the procedure:

A simplified representation of the apparatus is given in Fig. 1; 1 injector, 2 reactor filled with lead oxides, 3 and 4 condensers, 5 transistronic manometer, 6 scrubbers, 7 gasometer, 8 differentiating manometer, 9 manometer, 10 pressure capillary tube, 11 ammonia valve, 12 needle valve rotameter, 13 manometer, 14 transistronic manometer, 15 reactor filled with aluminium oxide, 16 and 17 condenser systems, 18 rotameter, 19 gas meter, 20 electric heating. Detailed description of parts of the apparatus, their function and operation, except those of 6—10 are to be found in [4] and [5]. Gasometer 7 is necessary because of the stepwise nature of furan production.

The furfural injected with 100 ml/hr. rate of feed transforms in part to furan in reactor 2 (reactor space 3000 ml.). The unchanged furfural condenses in condensers 3 and 4 and it may be re-circulated. Reactor packing 2 is to be re-oxidized by two hours by introduction of air. The regeneration period is 0.5 hour. The end-product

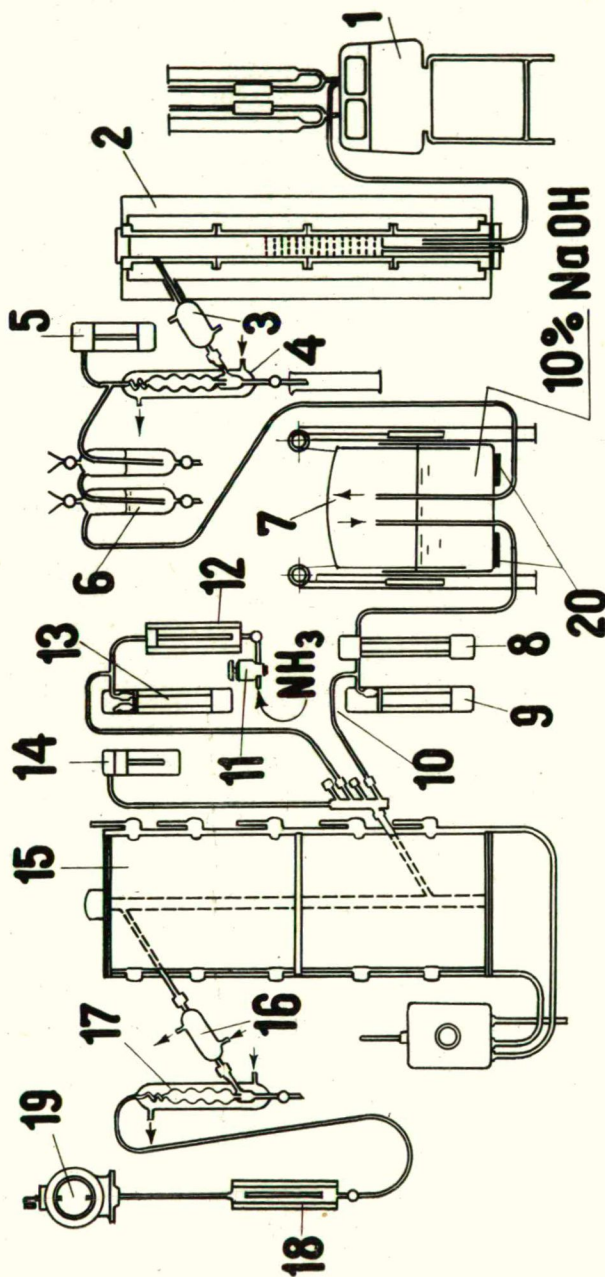


Fig. 1

(consisting mainly of furan and carbon dioxide) is subjected to alkaline treatment in scrubber 6 filled with 50% NaOH solution to remove carbon dioxide. The washing medium is continuously replaced with fresh alkaline solution on exhaustment. The removal of carbon dioxide can be accomplished by physical method, adsorption, as well. The purified furan is conducted to gasometer 7, filled with 10% NaOH solution and kept at about 45° with electric heater 20, from where it can be consumed continuously. Then it passes through differentiating manometer 8 adjustable with needle valve, pressure controlling manometer 9 and pressure capillary tube 10, and enters reactor 15 packed with aluminium oxide. Devices 8, 9 and 10 are heated at about 40–45° to avoid the condensing of furan. The diameter of the pipeline connecting the gasometer to the reactor should be min. 3–4 mm. to make possible the flow of sufficient amount of furan even under the low difference in pressure applied. The other reactant, ammonia is conducted into the reactor through reducing vent 11 and rotameter 12 equipped with needle valve. The pressure of ammonia is checked with manometer 13. Neither the entering pressure of ammonia, nor the pressure in reactor 15 may exceed the entering pressure of furan, to avoid the flowing back of ammonia to gasometer 7. The corresponding pressure are checked with manometers 9, 13 and 14. The automatic regulation of the pressure is also resolvable.

The rates of feed are 5 l/hr. furan and 10 l/hr. pyrrole at 375° reaction temperature and 10 l/hr. furan and 20 l/hr. pyrrole at 475° reaction temperature, respectively. The reaction proceeds in reactor 15 on the surface of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst and the crude product condenses in cooling systems 16 and 17. The flow velocity of the leaving end-gas is measured with rotameter 18 and, if necessary, with gas-meter 19. After two hours reaction period the activity of the catalyst considerably decreases, therefore the injection of the reactants is stopped.

The regeneration of the aluminium oxide catalyst is accomplished in the usual way [2]. The working up of the crude product is done as described in [2]. At 475° reaction temperature 10 g. (20%) A. R. pyrrole could be produced in two hours, b. p. 131° at 760 mm.,  $n_D^{20}$ : 1.5035; and  $d_4^{20}$ : 0.9691.

#### References

- [1] Yurev, Yu. K.: Zhur. obshchei Khim. 68, 972 (1936).  
Yurev, Yu. K., P. M. Rakitin: Chem. Ber. 69, 2492 (1936).
- [2] Mészáros, L., M. Bartók: Acta Phys. et Chem. Szeged 4, 161 (1958).
- [3] Mészáros, L.: Ger. P. 1, 180, 531 (1964).
- [4] Mészáros, L.: Acta Phys. et Chem. Szeged 8, Suppl. 1, Complete Catalytic Laboratories. 1962.
- [5] Bartók, M.: Acta Phys. et Chem. Szeged 9, Suppl. 1., Complete Catalytic Laboratories, Ed. L. Mészáros, 1963.

#### ПРИМЕНЕНИЕ ФУРФУРОЛА. IV

Получение пиррола из фурфурола в паровой фазе каталитическим методом

Л. Месарош, М. Барток, А. Ш. Гилдэ

Эта работа занимается получением пиррола из фурфурола. Сущность метода заключается в изолировании двух в пространстве парофазных гетерогенных процессов. В первом шагу при 300°C в реакции фурфурола с окисью свинца образуется фуран с выходом 40%. Пары фурана — без выхода — при 400–500°C подвергаются аммонолизу и получается пиррол с выходом около 20%. Оптимальные параметры процесса еще не установлены.

# **SOME RECENT DATA ON THE DECOMPOSITION OF FLUID HYDROCARBONS. I**

## **Experiences Obtained on Melted-Metal Decomposer**

By GY. SCHÖBEL, Mrs. A. SCHÖBEL-GILDE, L. MÉSZÁROS,  
T. SZÉLL and I. GALAMBOS

Department of Applied Chemistry, Attila József University, Szeged

(Received November 30, 1966)

The melted-metal reactor proved to be suitable for the decomposition of hydrocarbons with steam. Besides cracking a hydrocarbon-steam process takes place. The reactor can be enlarged linearly. The melt is indifferent to sulphur poisoning. From the point of view of the production of town-gas, the optimum parameters are 750 °C, longer contact time, feeding in the hydrocarbons and water in a proportion of 1:1.

### *Introduction*

The various decompositions of hydrocarbons for the manufacturing of synthesis gas and gas additives form today an essential process of the petrolchemistry. This problem becomes the object of growing interest also in Hungary.

In the course of our work a series of experiments has been carried out with the purpose to investigate the applicability for decomposition of the melted-metal reactor developed a few years ago by the Department of Applied Chemistry. In the present paper we wish to report about these experiments.

For the oxydative decarbonylation of furfural [1] and later for various other purposes [2] melted metal catalysts have been successfully used in our laboratories. The effect of these catalysts on the decomposition of formic acid has been studied also by SCHWAB [3]. He established that the known relationship between the frequency factor and the activation energy ( $B = B_0 + C/h$ ) is just as valid in this case as with solid catalysts. He also established that the activation energy can be reduced by the addition of a foreign metal. According to SCHWAB's judgement melted metal catalysts are very significant.

On the basis of our previous result and SCHWAB's works it was of interest to investigate in which extent the metal melts can be used for the decompositions and cracking of hydrocarbons. This problem has scarcely been studied until now; at the same time, based upon theoretical considerations and previous experiences the experiments promised to be successful.

### *Experimental*

#### *1. Selection of the experimental conditions and of the hydrocarbons*

For the time being we had to be satisfied with the application of reactors operating intermittently with a longer contact time, being relatively far from plant-

conditions, and suitable only for the decomposition of smaller amounts of hydrocarbons. Experimental conditions and the quantity of the raw material play a decisive role in the course of cracking and thus the composition of the obtained gas. The latter is influenced also by the mode of heat transfer, *e. g.* whether the head is obtained from an outer source or by partial burning. At the selection of the parameters it had to be kept in view that the ultimate object of our experiments was the production of relatively large volumina of town gas additives.

Gasoline (boiling point below  $100^{\circ}\text{C}$ ) and a mixture of pentane was selected as starting material. The decomposition was performed with steam. The decomposition of these raw materials with air has been avoided because of their low explosive limit. (Decomposing on air can be solved however, by the admixing of an inert gas. Cp. our next publication.) Disregarding the considerations on safety, however, our apparatus proved not to be suitable for air decomposition (cp. 3).

## 2. Description of the experimental apparatus

The apparatus is demonstrated in Fig. 1.

Water and gasoline are fed from burettes 14 and 15. Burette 15 is joined to the water feeding pump 17 by a rubber or PVC tube; burette 14 for feeding gasoline

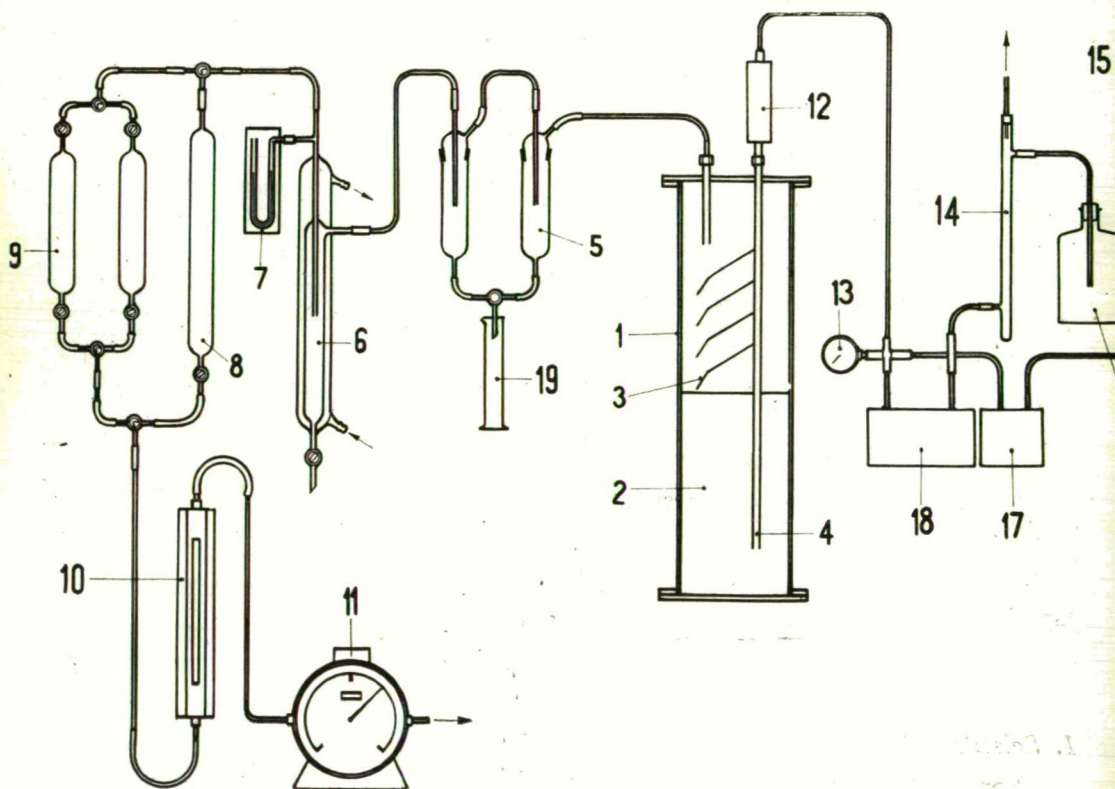


Fig. 1



(or pentane) is similarly connected to the pump 18 feeding gasoline or pentane. Refilling of gasoline is carried out by means of a vacuum pump. Feeding becomes uniform and accurate when using feeding pumps. Pressure of the pumps is indicated by manometer 13. The gasoline (or pentane) and the water get through a copper capillary tube into preheater 12. Where they are converted into vapour phase and pass through tube 4 into the reactor with a melted lead bed. By bubbling through lead 2 the gas will be cracked and is discharged at the top of the reactor. Foam catcher 3 hinders the gases to take away particles of fluid lead which would cause doggings. The gases saturated with steam get into steam dryer 5 where a considerable part of the steam separates out together with other products of low boiling temperature, formed on the course of cracking. The flowing gases get from the steam dryer into cooler 6 then from here through coal (adsorbing) column 8 or sampler 9 into gasometer 11 or into a gas-holder. The flowing velocity of the passing gas is indicated before the gas-holder by rotameter 10. Security manometer 7 belongs also to the equipment. Reactor 1 is a thick-walled cylinder of 1,05 m height, supplied with good heat insulation (pearlite) and electric heating. Lead is placed at the lower part of the reactor in the casing tube and, being in melted form, it not only ensures a good heat transfer but at the same time it acts as a catalyst too. Local overheating is considerably less in the melted bed reactor than in a solid bed reactor since in the former not only the gas but also the melt acting as a catalyst of significantly greater specific heat transfers the heat by means of conducting and streaming.

#### *Characteristics of the reactor:*

Diameter of the reactor tube: 9.5 cm  
Diameter of the inner heater: 3.5 cm  
Induction pipe and its immersion  
into the melt — bubbling height: 50 cm.

#### *Quantity of the lead:*

Surface: 61 cm<sup>2</sup>  
Volume: 3670 cm<sup>3</sup>  
Weight: 42 kg.

### *3. Running of the apparatus*

At oxydative reactions carried out at 300—400 °C used for furane-chemical purposes, the lead was oxidized by air in the lower part of the reactor and the thus formed oxide performed the oxidation of the organic compound whilst it was again reduced to lead. In the course of the present experiments carried out at higher temperatures this regeneration of the lead oxide did not ensue, thus the lead oxide and the resinous black arising from the cracking process accumulated in the system. Even for this reason we could not use air to the decomposition.

First step in starting the equipment was heating up of the reactor and evaporator at a temperature settled in the experimental plan. During the experiments the reactor was used in the temperature range of 600—800 °C and the evaporator at 250 °C with an error of  $\pm 2$  per cent. Heat control was accomplished by drop-bridle

thermoregulators controlled by a Ni-CrNi thermocouple. Air was removed from the reactor by feeding in water; feedings of the gasoline was started only after the beginning of uniform bubbling. Feeding in the liquids was carried out by means of pumps.

Feeding velocity is measured with a stop-watch, and stroke length of the pump is regulated with a micrometer screw. Constancy of feeding velocity must be often controlled during operation. The gas when bubbling through the melt will be cracked and the cracking gas passed through cyclones and a cooler and gets, while its quantity and flowing velocity are measured, into the gas holder. Maximum feeding velocity permissible on secure operating conditions was 60 ml/h of gasoline and 90 ml/h of water. At experimental series I in Table I, liquid phase was formed in measurable quantities which was determined quantitatively.

Temperature dependence of the reaction has been tested in the course of our experiments, the results are demonstrated in Table I. Variations of feeding velocity and contact time are shown in Table II while temperature dependence of the cracking of pentane in Table III.

Table I

$p = \text{constant} = 0,5 \text{ atm}$

$v = \text{constant} = 60 \text{ ml/h}$

$T = \text{variant}$

No	$T$	$Q$ lit	Heating values		Analysis		Other gases	
			Kcal/N m <sup>3</sup>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2n</sub>	CO	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>
1	600	15,5	8 000	45,9	10,3	25,2	10,0	8,6
2	660	18,5	8 066	47,4	13,6	22,2	11,9	4,9
3	700	39,4	13 667	45,6	30,9	7,8	14,0	1,7
4	735	43,3	11 227	46,9	21,8	8,0	19,6	3,7
5	800	63,0	9 602	47,3	15,4	8,0	29,0	0,3

Heating value of C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> was taken as 29 687.

Table II

$p = \text{constant} = 0,5 \text{ atm}$

$T = \text{constant} = 700^\circ\text{C}$

$V = \text{variant}$

V	$Q$	CH <sub>4</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	CO	Analysis	
					H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>
20	80,1	37,2	25,8	1,9	28,2	6,9
30	78,9	39,0	27,2	2,1	25,9	5,8
40	62,4	41,0	29,4	3,8	22,1	3,7
50	48,7	43,1	32,8	4,1	18,3	1,7
60	39,4	45,6	39,9	7,8	14,3	1,7

Table III

 $p$  = constant $v$  = constant $T$  = variant

No of experiment	Fed water in ml	Feeding velocity of water, ml/h	Fed pentane in ml	Feeding velocity of pentane ml/h	Temp. of the reactor °C	Mano-meter atm.	Condensed phase (ml) water	Formed gas $V_0$ (l)
1	100	30	100	30	600	0,5	98	25
2	100	30	100	30	560	0,5	93	43,5
3	100	30	100	30	700	0,5	85	62,5
4	100	30	100	30	700	0,5	86	61,5
5	100	30	100	30	700	0,5	83	60,5
6	100	30	100	30	735	0,5	80	69

Results of gas analyses in the Tables are given on the basis of analyses carried out on the Orsat—Pfeiffer gas analyser. Under water cooling conditions measurable quantities of organic liquid phase obtained were only in series 1 of Table I. The quantity, temperature ranges of distillation, refractive indices, and results of the elemental analysis of the organic liquid phase are shown in Table IV.

Table IV

	$Q$ ml	Temp. °C	$n_D^{21,5}$	C%	H%
1	1,9	-71	1,3927	85,06	14,66
2	1,7	71-79	1,3970	85,03	14,31
3	1,7	79-90	1,4040	86,0	14,18

Based upon the investigation on the refractive index and the elemental analyses it has been found that the first distillate is hexane-2, the second one is hexane-3 and the third one is n-heptane-1.

### Results and discussion

From the results obtained it can be established that feeding velocity is a decisive factor for the course of the reaction. On increasing the feeding velocity, that is on decreasing the contact time, the gas volume and the hydrogen content decrease whilst the amount of methane, carbon monoxide, olefine as well as the heating value of the obtained gas increase. The high heating value is not the most important factor for gas works since the heating value of the produced town gas is in general sufficiently high. On the other hand, the high hydrogen content of the gas is advantageous because of the greater gas volume and the favourable burning velocity. For this reason, from the point of view of the gas work the longer contact time seems to be more favourable. By rising the temperature until 750 °C, the total volume of the obtained gas as well as the hydrogen content of the latter are increased. This increase occurs at the expense of the hydrocarbon content which is probably connected with the fact that the decomposing process is prevailing. Consequently, from the point of view of the gas work it seems to be advantageous to hold the temperature at 750 °C.

At lower temperatures, in the condensates obtained at the end of the reaction fluid hydrocarbons appeared the boiling point of which was lower than that of the starting product. In such cases the gas formation was not uniform but abrupt.

The condensed phase formed at the end of the experiments was mainly water (see Table III); consequently, at lower temperatures water scarcely took part in the reaction. Water consumption (25 *per cent*) can be observed at higher temperatures only. From this the conclusion can be drawn that a considerable decomposition is to be expected only at higher temperatures.

However, steam was necessary even in such cases when it did not take part in the chemical reaction, since in the absence of steam the formation of coke substances in considerable quantities has been observed, in accordance with general working experiences and literature references.

The coke was a mixture of black, lead oxide and lead powder. This coke substance is being formed also in the presence of steam but in considerably smaller quantities.

Experiments have been carried out to investigate the effect of compounds having S content upon the catalyst and the reaction. The experiments have been performed with gasoline containing  $\text{CS}_2$ , however, the composition of the gas mixture did not alter considerably. This can be explained by the fact that a poisoning of the catalyst did not arise because, the formed PbS is either removed or regenerated by chemical methods.

On the basis of our experiments the conclusion can be drawn that in the melted-metal reactor used by us the lowest temperature limit of decomposition is  $600^\circ\text{C}$ , and good results can be obtained at  $735\text{--}750^\circ\text{C}$ . Our experiments cannot be considered as accomplished.

\* \* \*

Thanks are due to Mr. Gy. GYÖNGYÖSI for his assistance in the experimental work and to the Hungarian Ministry of Education for the grants.

#### References

- [1] Mészáros, L.: Acta Phys. et Chem. Szeged, Suppl. I. 8, (1962).  
Mészáros, L., S. Földeák: Acta Phys. et Chem. Szeged 4, 144 (1958).  
Mészáros, L.: Angew. Chem. 72, 48 (1960);  
Mészáros, L.: Acta Phys. et Chem. Szeged 6 97, (1960).
- [2] Mészáros, L.: Magyar Kémiai Folyóirat 66, 369 (1960).  
Kóbor, J., L. Mészáros: Acta Phys. et Chem. Szeged, 7, 42 (1961).
- [3]. Schwab, G. M., A. Hell: Zeitschrift f. Elektrochemie Berichte der Bunsengesellschaft f. phys. chem. 61, 6. (1957). Dissertations, Munich 58, 59 (1956).
- [4] Mészáros, L.: Acta Phys. et Chem. Szeged Suppl. II. 8, (1962).

#### ДАННЫЕ К РАЗЛОЖЕНИЮ УГЛЕВОДОРОДА ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ. I

Опыты, полученные при помощи разлагающей металлической плавки

Ю. Шёбел, А. Гилде-Шёбел, Л. Месарош, Т. Селл и И. Галамбос

Реактор металлической плавки оказался пригодным для разложения углеводородов, осуществленного применением водяной пары. При крекировании происходит процесс водяной пары-углеводорода. Реактор можно увеличивать линейно. Плавка не реагирует при отравлении серой. С точки зрения произведения городского газа являются оптимальными 150, длительнее контактное время и питание углеводорода-воды в отношении 1:1.

# ÜBER EINIGE KOLLOIDCHEMISCHEN EIGENSCHAFTEN VON UNGARISCHEN BENTONITEN. II

## Ionenaustauschkapazität und organische Kationenaufnahme der Fraktionen

Von F. SZÁNTÓ, B. VÁRKONYI, M. GILDE und J. BALÁZS

Institut für Kolloidchemie der Attila-József-Universität, Szeged

(Eingegangen am 1. Dezember, 1966)

In dieser Arbeit wurde durch verschiedene Methoden die Untersuchung der Ionenaustauschkapazitäten nach Mehlich und der Cetylpyridinium-Ionenaufnahme der Bentonitfraktionen von Mád-Koldu vorgenommen. Es ergab sich dabei die Feststellung, daß die Bestimmung der Ionenaustauschkapazität durch das Natriumkarbonat gestört wird, demgegenüber dies jedoch bei der Ermittlung des Bindevermögens für organische Stoffe keine Störung bedeutet. Zwischen den Ionenaustauschfähigkeiten der verschiedenen Bentonitfraktionen und ihren organischen Kationenaufnahmen wurden charakteristische Unterschiede gefunden.

### Einleitung

In der vorangegangenen Arbeit [1] wurde darüber berichtet, daß sich die ungarischen Erdalkali-Bentonite bei Behandlung mit Natriumkarbonat und Sedimentierung in dünnflüssiger Suspension, in Fraktionen verschiedenen Dispersitätsgrades und verschiedener mineralischer Zusammensetzung zerlegen lassen.

In der vorliegenden Arbeit werden wir über die Ionenaustauschkapazität und die organische Kationenaufnahme dieser Fraktionen Bericht erstatten.

### Versuchsmaterialien und Methoden

Als Versuchsmaterialien dienten Fraktionen verschiedenen Dispersitätsgrades und verschiedener mineralischer Zusammensetzung der Bentonitproben von Mád—Koldu, die mit verschiedenen Sodamengen behandelt waren [1].

Die Werte für die Ionenaustauschkapazitäten wurden nach MEHLICH ermittelt [2]. Zu diesen Bestimmungen wurde 0,5—1,0 g Material entsprechend der zu gewärtigenden Ionenaustauschkapazitäten der Proben eingewogen und mit 40 g von vorher mit Salzsäure bis zur Ionenfreiheit gewaschenem Quarzsand vermischt. Durch Blindversuch wurde die Ionenbindungsfähigkeit des Quarzsandes bestimmt.

Nach dreierlei Methoden geschah die Bestimmung der organischen Kationenaufnahme der Fraktionen: Durch koagulierende Titrierung nach van OLPHEN [3] sowie im Wege von potentiometrischer und konduktometrischer Titrierung nach GUDOWITSCH und OWTSCHARENKO [4].

Auf folgende Art wurde die koagulierende Titrierung vorgenommen: So lange wurde die 2-prozentige, wäßrige Cetylpyridiniumchlorid (CPCl)-Lösung zu Natriumbentonitsolen, bzw. Suspensionen bekannter Konzentration (einige Zehntel

Prozent) zugegeben, bis vollständige Koagulation der Systeme erfolgte. Der Koagulationsbeginn läßt sich an der Brechung der opaleszierenden Kolloidlösungen und an der Bildung des flockigen Niederschlags erkennen. Auf Einwirkung wachsender CPCI-Mengen vermindert sich die Opaleszenz der Sole und die Menge des voluminösen Niederschlages wird zusehends größer. Durch Schütteln und Rühren läßt sich der flockige Niederschlag mehr oder weniger gut dispergieren. Vollständige Koagulation wird dadurch angezeigt, daß die Sole aufhören zu opaleszieren und grobflockiger Niederschlag entsteht, der sich durch Schütteln und Rühren nur sehr schwer dispergieren läßt. Bei den Fraktionen I schwimmen die Niederschläge auf die Wasseroberfläche, wogegen sie sich bei den Fraktionen II und III absetzen. Am Ende des Koagulationsvorganges erscheinen die Dispersionsmittel völlig rein und durchsichtig; es gibt keine Trübungen mehr.

Die potentiometrischen Titrierungen wurden an Suspensionen von einigen Zehntel Prozent Natriummontmorillonit mit 2-prozentigen CPCI-Lösungen vorgenommen. Zu diesen Natriummontmorillonit-Suspensionen wurden dann stets je 0,2 ml CPCI-Lösungen in steigenden Mengen zudosiert. 3 Minuten nach Hinzugabe dieser Lösungsmengen wurden die pH der einzelnen Systeme gemessen. Bei Darstellung der pH der Fraktionen in Abhängigkeit der CPCI-Mengen ergaben sich charakteristische Kurven und je nach deren Knickpunkten wurde dann auf Grund der CPCI-Mengen die organische Kationenaufnahme der Fraktionen berechnet.

Die Durchführung der konduktometrischen Titrations geschah bei Konzentrationsverhältnissen, die mit den bisherigen übereinstimmten. Nach Zugabe jeder Lösungsdosis und 3 Minuten Rühren wurde die Leitfähigkeit der Suspensionen ermittelt. Als organische Kationenaufnahme der mit Soda behandelten Bentonite wurde immer jene CPCI-Menge angesehen, die dem jeweiligen Knickpunkt ihrer konduktometrischen Titrationskurve entspricht.

Fünf Tage lang wurde bei Zimmertemperatur die Dialyse der mit Soda behandelten Bentonitfraktionen bei Suspensionskonzentrationen von einigen Zehntel Prozent in dest. Wasser durchgeführt. Zur Dialysierung wurden dabei die von der Firma Kalle A. G., Wiesbaden-Biebrich, hergestellten Dialysierhülsen verwendet. Diese Dialysierhülsen, die 1 Lt Suspension enthielten, wurden in 1,5 Lt dest. Wasser eingestellt. Die wirksame Membranoberfläche betrug 300 cm<sup>2</sup>. Nach je 4 Stunden wurde das Außenwasser, das die Dialysierhülsen umgibt, erneuert und gleichzeitig die Suspensionen umgerührt.

### *Versuchsergebnisse*

Tabelle I und Fig. 1 veranschaulichen die MEHLICHsche Ionenaustauschkapazitäten der Fraktionen verschiedenen Dispersitätsgrades und verschiedener mineralischer Zusammensetzung. Wie es zu erwarten war, weichen die Ionenaustauschkapazitäten der einzelnen Fraktionen beträchtlich voneinander ab und namentlich bei den feinen Fraktionen verändern sie sich in hohem Maße nach ihrem Sodagehalt. Wenn der Überschuß des Elektrolytes durch Dialyse der stabilen Na-Montmorillonitsolen getrennt wird, so sinkt die MEHLICHsche Ionenaustauschkapazität ab und auch ihre Änderung mit Sodamenge wird bedeutend kleiner.

Tabelle I

MEHLICHsche Kationenaustauschkapazität der Fraktionen in mekv/100 g

Natriumkarbonat- menge %	Fraktion I		Fraktion II		Fraktion III
	vor der Dialyse	nach der Dialyse	vor der Dialyse	nach der Dialyse	vor der Dialyse
2	129	92	66	59	21
3	159	103	56	53	17
4	164	103	50	49	14
5	185	110	45	45	12
6	273	119	45	45	11
7	290	122	50	50	11

Auch die durch koagulierende Titrierung bestimmten organischen Kationenbindungsfähigkeiten der einzelnen Fraktionen erweisen sich als äußerst divergierend (siehe Tabelle I und Fig. 2): Diejenigen der feinen Fraktionen I sind weit größer als bei den mittleren Fraktionen II, hingegen die organische Kationenaufnahme

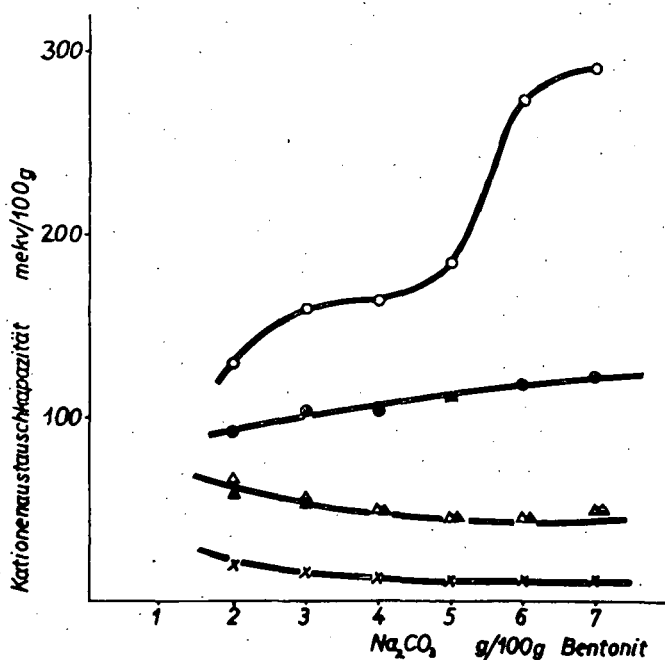


Fig. 1. Kationenaustauschkapazität der Fraktionen in Abhängigkeit der Sodamenge

- Fraktion I (undialysiert), △ Fraktion II (undialysiert),  
 × Fraktion III (undialysiert), ● Fraktion I (dialysiert),  
 ▲ Fraktion II (dialysiert)

Tabelle II  
CPCI-Aufnahme der Fraktionen in mekv/100 g

Natriumkarbonat- menge %	Fraktion I		Fraktion II		Fraktion III
	vor der Dialyse	nach der Dialyse	vor der Dialyse	nach der Dialyse	vor der Dialyse
2	84	78	30	28	8
3	92	91	29	28	8
4	98	93	30	30	8
5	102	104	32	30	8
6	105	108	26	29	7
7	106	106	22	26	4

der groben Fraktionen III, die überwiegend Beimineralien enthalten, unbedeutend gefunden werden. Auffallend erscheint es auch, daß sich diese organische Kationenaufnahme der Fraktionen I im Gegensatz zu deren MEHLICHschen Ionenaustauschkapazitäten relative nur wenig verändert und auch auf Einwirkung von Dialyse keine wesentliche Veränderung eintritt.

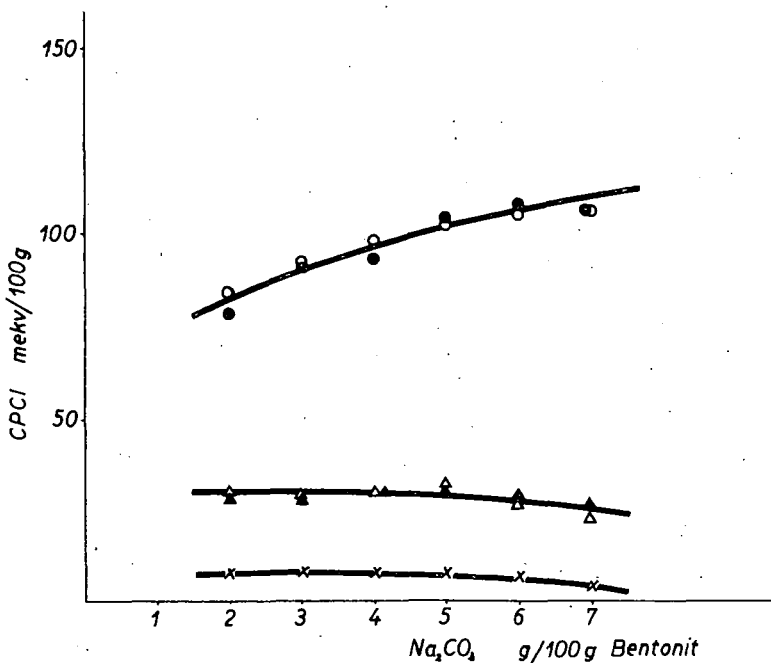


Fig. 2. CPCI-Aufnahme der Fraktionen in Abhängigkeit der Sodamenge

○ Fraktion I (undialysiert), △ Fraktion II (undialysiert), × Fraktion III (undialysiert), ● Fraktion I (dialysiert), ▲ Fraktion II (dialysiert)



Die organischen Kationenbindungsfähigkeiten der dialysierten Fraktionen I, die im Wege von koagulierender Titrierung und nach elektrometrischen Methoden ermittelt wurden, zeigen praktisch Übereinstimmung, wie dies aus Tabelle III hervorgeht.

Tabelle III  
CPCI-Aufnahme der dialysierten Fraktionen I in mekv/100 g  
(durch verschiedene Methoden bestimmt)

Natriumkarbonat- menge %	Durch koagulierende Titrierung	Durch potentiomet- rische Titrierung	Durch konduktomet- rische Titrierung
2	78	79	80
3	91	92	91
4	93	93	92
5	104	107	107
6	108	106	110
7	106	102	106

### *Bewertung der Ergebnisse*

Die Komponenten verschiedener mineralischer Zusammensetzung der natürlichen ungarischen Bentonitvorkommnisse, die sich in stark aggregiertem Zustand befinden, lassen sich nach unseren vorangegangenen Prüfungen durch Behandlung mit Soda desaggregieren und die überwiegende Menge der Montmorillonite läßt sich auch peptisieren. Bei Erhöhung der Sodamengen nimmt das Ausmaß der Peptisation stufenweise zu und das findet seinen Ausdruck nicht nur in den Veränderungen der abtrennbaren Fraktionsmengen verschiedenen Dispersitätsgrades und variierender mineralischer Zusammensetzung, sondern auch in der Ionenaustauschkapazität der Fraktionen.

Bei geringem Soda-Gehalt liegen die Bentonite noch nicht in desaggregiertem Zustand vor, daher gelangen die Tonmineralkomponenten höherer Ionenaustauschkapazität zusammen mit ihren Begleitmineralien bei Sedimentierung in den Bodensatz. Bei Erhöhung des Sodagehalts erfolgt sukzessive die Desaggregation der groben Aggregate und so gelangen die Tonmineralkomponenten hoher Ionenaustauschkapazität in die Fraktionen I und II. Gleichzeitig wird die Fraktion III natürlich an begleitenden Mineralien geringer Ionenaustauschkapazität angereichert und dementsprechend verringert sich dann auch ihre Ionenaustauschkapazität.

Bei Erhöhung des Sodagehalts spielen sich in der Fraktion II in zweierlei Richtung Veränderungen ab. Zufolge der Peptisation gelangen die Tonmineralkomponenten hoher Ionenaustauschkapazität in die Fraktion I und zugleich wird sie an Komponenten von geringerer Ionenaustauschkapazität angereichert, die aus den Fraktionen III stammen. Bei zunehmendem Sodagehalt werden die Ionenaustauschkapazitäten der Fraktionen II als Ergebnis dieser Veränderungen geringer.

In Abhängigkeit des Sodagehalts unterliegt die Ionenaustauschkapazität der Fraktion I in einer Weise Veränderungen, die von dem bisher Gesagten abweicht. Bei kleinem Sodagehalt wird nämlich zuerst geringe, nach 5% sprunghafte und

dann abermals geringe Erhöhung gefunden. Nach 5% muß man auch mit der chemischen Wirkung der Soda rechnen als deren Ergebnis das Montmorillonitgitter teilweise zerrüttet wird, was die umtauschfähigen Stellen vermehrt. Weiters darf man nicht außer Acht lassen, daß der Sodaüberschuß die Ermittlung der Basisaustauschkapazitäten nach MEHLICH stark stören kann.

Hierfür sprechen auch die Ergebnisse der Untersuchungen, die an dialysierten Suspensionen durchgeführt wurden. Aus den in Tabelle I angeführten und auf Abb. 1 dargestellten Daten geht hervor, daß während die vor und nach der Dialyse

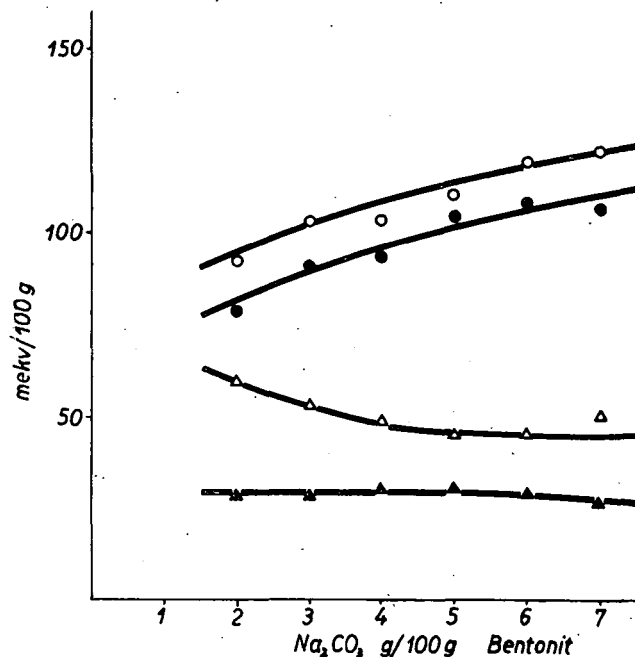


Fig. 3. Kationenaustauschkapazität und CPCI-Aufnahme der Fraktionen in Abhängigkeit der Sodamenge

○ Kationenaustauschkapazität (nach MEHLICH) der Fraktion I (dialysiert), ● CPCI-Aufnahme der Fraktion I (dialysiert),  
 △ Kationenaustauschkapazität (nach MEHLICH) der Fraktion II (undialysiert), ▲ CPCI-Aufnahme der Fraktion II (undialysiert).

gemessenen Werte der Ionenaustauschkapazitäten der Fraktion II — die kein freies Natriumkarbonat enthält — von einander unbedeutend abweichen, findet man bei der Fraktion I mit freiem Sodagehalt wesentlich geringere Ionenaustauschkapazitäten nach Dialyse als vor Durchführung der Dialyse. Besonders große Unterschiede treten bei höherem Sodagehalt in Erscheinung.

Die Desaggregations- und Peptisationsvorgänge, die bei der Sodaeinwirkung auftreten, kommen eindeutig auch in der organischen Kationenaufnahme der Fraktionen zum Ausdruck. Bei den Fraktionen I liegt entsprechend ihrer mineralischen Zusammensetzung viel höhere organische Kationenaufnahme vor als bei den

Fraktionen II und III. Es überrascht also, daß — im Gegensatz zu den nach MEHLICH gemessenen Ionenaustauschkapazitäten — die organische Kationenaufnahme der nicht dialysierten Fraktionen I, bei Erhöhung der Sodamenge, nur in verhältnismäßig geringer Weise erhöht wird und ebenso verändert sich, wie die organische Kationenaufnahme der dialysierten Systeme. Diese Ergebnisse bezeugen, daß die Bestimmung der organischen Kationenaufnahme durch den Sodagehalt sichtlich nicht gestört wird.

Beim Vergleich der Ionenaustauschkapazitäten nach MEHLICH und der organischen Kationenbindefähigkeiten (Fig. 3) sieht man, daß bei der Fraktion I bezüglich dieser beiden Eigenschaften völlig paralleles Verhalten besteht und die organischen Ionenaustauschkapazitäten ungefähr 20 Prozent geringer in Erscheinung treten als die Werte nach MEHLICH. Bei der Fraktion II gibt es keinen völligen Parallelismus und die organischen Kationenaustauschfähigkeiten betragen nur circa die Hälfte der MEHLICHschen Werte. Wahrscheinlich stehen diese Verschiedenheiten mit den Fragen des tatsächlichen Mechanismus der organischen Ionenbindung (reversibler Austausch oder Chemisorption) in Zusammenhang, die noch ihrer Klarlegung harren.

#### Literatur

- [1] Szántó, F., Várkonyi, B., Gilde, M., Balázs, J.: Acta Phys. et Chem. Szeged, **13**, 87 (1967).
- [2] Mehlich, A.: Soil Sci. **66**, 429 (1948).
- [3] van Olphen, H.: Clay Minerals Bulletin **1**, 169 (1951).
- [4] Gudowitsch, N. V., Owtscharenko, F. D.: Koll. sh. SSSR **25**, 407 (1963).

#### КОЛЛОИДХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБНОСТИ ВЕНГЕРСКИХ БЕНТОНИТОВ. II

Ф. Санто, Б. Варконьи, М. Гилде, Я. Балаж

В настоящей работе были исследованы емкость Мелихового обмена ионов и способность связать ионы цетилпиридиния бентонитовых фракций из Мада. Установилось, что карбонат натрия мешает определению емкости Мелихового обмена ионов, но не мешает определению способности связать органические вещества. Обнаружены характерные различия в емкости обмена ионов и способности связать органические катионы бентонитовых фракций с различной степенью дисперсии.



## INDEX

<i>J. Gyulai, L. Michailovits and Eve Rauscher: Improved Flying Spot Method for Determination of Surface Recombination Velocity in Semiconductors</i> .....	99
<i>Cs. Várhelyi, I. Soós und G. Boda: Neue Verbindungen von Typ des Reinecke-Salzes mit Kobalt(III) Ammin-Basen</i> .....	103
<i>P. Agócs and K. Koczka: Preparation of Symmetric 1,4-disubstituted But-2-in-1,4-Diols</i> ...	113
<i>T. Széll and L. Balásperi: Preparation of 2-<sup>14</sup>CH<sub>3</sub>-Methyl-5,7-Dihydroxy-Chromone. An Approach to the Nature of its Formation</i> .....	116
<i>L. Mészáros, M. Bartók and A. Schöbel-Gilde: Utilization of Furfurol. IV. Production of Pyrrole from Furfurol by means of a Contact Process in the Vapour Phase</i> .....	121
<i>Gy. Schöbel, Mrs. A. Schöbel-Gilde, L. Mészáros, T. Széll, and I. Galambos: Some Recent Data on the Decomposition of Fluid Hydrocarbons. I. Experiences Obtained on Melted Metal Decomposer</i> .....	125
<i>F. Szántó, B. Várkonyi, M. Gilde und J. Balázs: Über einige kolloidchemischen Eigenschaften von ungarischen Bentoniten. II. Ionenaustauschkapazität und organische Kationen-aufnahme der Fraktionen</i> .....	131

## TOMI PRIORES

Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. I,	Fasc. 1—2,	1928—29.
" "	Tom. II,	Fasc. 1—2,	1932.
" "	Tom. III,	Fasc. 1—3,	1934.
" "	Tom. IV,	Fasc. 1—3,	1934.
" "	Tom. V,	Fasc. 1—3,	1937.
" "	Tom. VI,	Fasc. 1—3,	1938.
" "	Tom. VIII,	Fasc. 1—3,	1939.
Acta Chemica et Physica,	Tom. I,	Fasc. 1—2,	1942.
" "	Tom. II,	Fasc. 1—6,	1948—50.
Acta Physica et Chemica, Nova series,	Tom. I,	Fasc. 1—4,	1955.
" "	Tom. II,	Fasc. 1—4,	1956.
" "	Tom. III,	Fasc. 1—5,	1957.
" "	Tom. IV,	Fasc. 3—4,	1958.
" "	Tom. V,	Fasc. 1—2,	1959.
" "	Tom. V,	Fasc. 3—4,	1959.
" "	Tom. VI,	Fasc. 1—4,	1960.
" "	Tom. VII,	Fasc. 1—2,	1961.
" "	Tom. VII,	Fasc. 3—4,	1961.
" "	Tom. VIII,	Fasc. 1—2,	1962.
" "	Tom. VIII,	Fasc. 3—4,	1962.
" "	Tom. IX,	Fasc. 1—2,	1963.
" "	Tom. IX,	Fasc. 3—4,	1963.
" "	Tom. X,	Fasc. 1—2,	1964.
" "	Tom. X,	Fasc. 3—4,	1964.
" "	Tom. XI,	Fasc. 1—2,	1965.
" "	Tom. XI,	Fasc. 3—4,	1965.
" "	Tom. XII,	Fasc. 1—2,	1966.
" "	Tom. XII,	Fasc. 3—4,	1966.
" "	Tom. XIII,	Fasc. 1—2,	1967.

A kiadásért felelős: Budó Ágoston  
1967

A kézirat nyomdába érkezett: 1967. június. Megjelenés 1967. december

Példányszám: 480      Ábrák száma: 10      Terjedelem: 4,5 (A/5) ív

Készült monó szedéssel, íves magasnyomással, az MNOSZ 5601—54 és az MNOSZ 5602—50 A szabványok szerint

Szegedi Nyomda 67-5664